Dipl.-Ing. Eduard Kunz.

I.

Untersuchungen über die Hydrolyse der Stärke durch Fluss-Säure.

II.

Ueber Pentosane u. die sog. Furfuroïde.

I.

Untersuchungen über die Hydrolyse der Stärke durch Fluss-Säure.

II.

Über Pentosane u. die sog. Furfuroïde.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. MONNAT. BIBL.

Vorgelegt von

Eduard Kunz, Diplom-Ingenieur

aus Salzburg.

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 14 Dezember 1910.

MÜNCHEN 1910.

Druck von A. Fröhlich, München, Theresienstr. 78

Meiner Mutter
und
dem Andenken meines Vaters
in
Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Professor Dr. C. J. Lintner, meinem hochverehrten Lehrer, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, sei vor Allem mein ganz ergebenster Dank ausgesprochen für das wohlwollende Interesse und die gütige Förderung, die er ihr stets angedeihen ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0074

I.

Untersuchungen über die Hydrolyse der Stärke durch Fluss-Säure.

Die Verwendung von Flußsäure zur Hydrolyse der Stärke versprach von vorneherein gewisse Vorteile gegenüber den bisherigen Verfahren, die fast ausschließlich Schwefelsäure und Salzsäure verwenden. In der Technik der Stärkezuckerfabrikation wird die Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk neutralisiert; der entstehende Gips ist in der Zuckerlösung jedoch leichter löslich als in reinem Wasser, sodaß die auf diese Weise hergestellten Produkte rund 1 % Asche enthalten, zum größten Teil $CaSO_4$. Die Salzsäure hingegen, wie sie hauptsächlich in der Stärkesyrupfabrikation in Anwendung kommt, wirkt zwar viel energischer als die Schwefelsäure, sodaß beim Kochen unter Druck nur sehr geringe Mengen angewandt werden müssen, andererseits aber muß sämtliches beim Neutralisieren mit Soda entstehende Natriumchlorid im Syrup verbleiben, da es daraus nicht zu entfernen ist.

Diesen beiden Säuren gegenüber hätte die Flußsäure den wesentlichen Vorteil, daß sie sich leicht und fast vollständig durch Neutralisation mit $CaCO_3$ entfernen ließe.

Von großer Bedeutung ist daher die Frage nach der „Stärke" der Flußsäure. Diese Stärke der Säuren aber, in diesem Falle die Inversionsstärke, ist bestimmt durch den Grad der elektrolytischen Dissoziation, durch die Zahl der freien Wasserstoffjonen. Was nun die Flußsäure anbetrifft, so existieren hierüber in der Literatur direkt widersprechende Angaben. Nach einzelnen Veröffentlichungen erweckt es den Anschein, als ob sie zu unseren stärksten Säuren zu zählen wäre, nach anderen wieder wäre sie eine relativ sehr schwache Säure.

„Obwohl die Flußsäure die stärkste anorganische Säure darstellt"; (Winteler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 33)

„Betrachtet man die Wirksamkeit, die „Stärke" einer Säure als eine Funktion ihrer Dissoziation, so kann man..... hier wohl sagen, daß die Flußsäure nicht eine nur mäßig dissoziierte Säure ist, sondern daß dieselbe, wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren zu unseren stärksten Säuren zählt". (Jaeger Inaug. Dissert. Breslau 1901, 21). Etwas vorsichtiger drückt sich Jaeger in der Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 33 aus: „— scheint Flußsäure den übrigen Halogenwasserstoffsäuren an Wirksamkeit viel näher zu stehen als z. B. der Essigsäure".

Im Gegensatz hiezu gibt Ostwald (Journ. f. prakt. Chemie 31, 303) auffallend niedrige Werte für die „Stärke" der Flußsäure an. Nach seinen Angaben besäße sie nur $^1/_{12}$ der Wirksamkeit der Salzsäure. In einer neueren Arbeit, die mir leider erst gegen Schluß der angestellten Versuche bekannt wurde, bestätigt Deussen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 44, 300) im großen und ganzen die Angaben Ostwalds und gibt als Inversionsgeschwindigkeit (bei 25 % Saccharoselösung und 0,5 normal HF) rund $^1/_{17}$ der von Ostwald für Salzsäure gefundenen Zahl an.

An speziellen Untersuchungen über die Hydrolyse von Stärke durch Flußsäure lagen nur die Angaben und ein Patent von Malinsky vor (Zeitschr. f. Zuckerind. N.F. 36, 604 und Lippmann Chem. d. Zuckerarten III. Aufl. 250). Nach Malinsky sollen zur vollständigen Verzuckerung der Stärke schon ganz geringe Mengen der Flußsäure genügen. „100 kg in beliebiger Menge Wasser aufgerührter Stärke" brauchen nach dem Patent nur „1 kg 20 % oder $^1/_2$ kg 50 % Säure". Das gibt, wenn man den Stärkekleister als zehnprozentig annimmt, eine Säurekonzentration von 0,02 bis 0,025 %. In beredten Worten werden in diesem Aufsatz die Vorteile der Flußsäure hervorgehoben: die geringe Säuremenge, die kurze Zeit, (bei „je nach Bedarf z. B. auf 1 Atm. erhöhtem Druck" sollen je nach der Qualität der Stärke 1—2 Stunden genügen) die leichte Filtrierbarkeit, die vollkommene (!) Unlöslichkeit des bei der Neutralisation entstehenden Calciumfluorids u. s. w. Der Endpunkt der Verzuckerung wird „in bekannter Weise durch Mischen von Jodtinktur mit einer Saftprobe erkannt, wobei die Farbe der Jodtinktur unverändert bleiben muß". Lippmann wiederholt diese Angaben im Wesentlichen unverändert.

Experimenteller Teil.

Versuche mit niedriger Säurekonzentration bei Atmosphärendruck.

Es galt nun vor allem die Richtigkeit dieser Angaben nachzuprüfen. Der hierbei und auch bei den späteren Versuchen verwendete Apparat bestand aus zwei Bleikolben von etwa 1 Liter Inhalt und aufgesetzten Kühlern mit Bleirohr. Diese Kolben wurden in einem Glycerinbad je nach Bedarf erhitzt, beim ersten Versuch auf etwa 115°, bei allen späteren auf 121 bis 123°. Erst bei dieser Temperatur trat im Innern der Kolben lebhaftes Sieden ein. Zu Beginn jedes Versuches wurde die Säure mit der Hälfte des verwendeten Wassers in die Kolben gefüllt und erst bei beginnendem Kochen die mit Wasser von etwa 50° aufgeschlämmte Stärke zugegeben, jedoch so, daß die Temperatur in den Kolben nie unter 70 bis 80° sank. Das Zugießen dauerte unter diesen Umständen nur 3 bis 4 Minuten, sodaß diese Zeit für die späteren Untersuchungen gar nicht in Betracht kam. Nach beendetem Eingießen wurde mit einem Rührer aus Blei gut durchgemischt und die Kühler aufgesetzt. Auch späterhin wurden die Kolben noch mehrmals gut geschüttelt.

Die Entnahme von Proben geschah durch Lüften der aufgesetzten Kühler, kurzes Umrühren und Aufsetzen eines Kautschukpfropfens mit einem Bleirohr, das bis gegen den Boden des Kolbens reichte. Das andere Ende des Rohres war umgebogen und endete in einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn. Der eigene Dampfdruck trieb den Saft im Rohr in die Höhe und mittels des Quetschhahnes konnten auf diese Weise leicht beliebige Mengen abgelassen werden.

Das Auffangen und Neutralisieren der Proben mittels reinstem Calciumkarbonat geschah bei den niedrigen Säurekonzentrationen in gewöhnlichen Bechergläsern, bei den höheren Konzentrationen in einer Bleischale. Das Lüften und Wiederaufsetzen der Kühler ging so rasch vonstatten, daß eine Aenderung im Wasser und Säuregehalt wohl kaum zu befürchten war. Wohl aber änderte sich, wie später näher ausgeführt, die Konzentration der kleinen Saftproben, sodaß hier kleine Fehler zu erwarten sind.

Die Bestimmung des Gehaltes der Säure erfolgte durch

Entnahme einer Probe von 2½ ccm mittels einer selbst gefertigten, innen mit Paraffin dünn überzogenen Pipette. Die Säure wurde dann in einer mit Paraffin ausgegossenen Schale mit einem Ueberschuß von Natronlauge versetzt, auf einem Wasserbad schwach erwärmt und der Ueberschuß mit Salzsäure zurücktitriert. Als Indicator war nur Phenolphtaleïn verwendbar. Unreine Säure ließ den Punkt der Neutralisation nie ganz genau erkennen.

Die fortschreitende Verzuckerung ließ sich nach zwei Methoden bequem verfolgen: polarimetrisch und gewichtsanalytisch. Die neutralisierten, klar filtrierten Säfte wurden im 1 Dezimeterrohr, nachdem sie noch in einem Wasserbad auf die Temperatur von 17,5° gebracht wurden, in einem Laurent'schen Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch bei Natriumlicht polarisiert und der Winkel α abgelesen. Nebenbei wurde in einem anderen Teil des Filtrats der Gehalt an Trockensubstanz ebenfalls bei 17,5° mittels eines Balling'schen Saccharometers bestimmt. Die Löslichkeit des Calciumfluorids wurde dabei als zu gering vernachlässigt. Durch Division des abgelesenen Winkels α durch die Grade Balling, konnte direkt das spezifische Drehungsvermögen α_D berechnet werden. Reine Kartoffelstärke zeigt Drehung α_D von 204,3°; mit zunehmender Hydrolyse sinkt dieser Wert bis auf ca. 53°*) für reine Dextrose.

So bequem diese Methode auch ist, so scheint sie doch nicht genügend zuverlässig zu sein und war daher eine Kontrolle durch direkte Bestimmung des reduzierenden Zuckers notwendig. Im wesentlichen wurde dabei nach der Methode von Allihn verfahren, (Journ. f. prakt. Chemie 1880 N. F. XXII), doch war die Fehling'sche Lösung in der auch sonst für Maltosebestimmungen üblichen Weise zusammengesetzt: 30 ccm einer Seignettesalznatronlösung (692 Seignettesalz, 207 g NaOH auf 2 Liter aufgefüllt.) 30 ccm einer Kupfersulfatlösung (38½ g $CuSO_4$ auf 2 Liter aufgefüllt) und 60 ccm Wasser wurden in einer sog. Zuckerschale zum Kochen erhitzt und 25 ccm des auf eine Zuckerkonzentration von ¼ bis ½ % verdünnten Saftes zufließen gelassen. Vom Moment

*) Das spezifische Drehungsvermögen der Dextrose ist je nach der Konzentration verschieden; nach Landolt gilt bis 14 % der Soxhlet'sche Wert = 52,85°.

des Wiederaufkochens wurde die Mischung genau 2 Minuten im Kochen erhalten und sofort ohne Absetzen durch ein nicht zu enges, gewogenes Zuckerröhrchen filtriert. Der Niederschalg wurde mit kochendheißem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet, im Luftstrom das Cu_2O oxydiert und als CuO gewogen. Zur Umrechnung auf Dextrose diente die Tabelle von Wein. Von jedem Saft wurden 2 bis 3 Bestimmungen ausgeführt, die übereinstimmende Resultate ergeben mußten.

Bei über 300 von mir ausgeführten Zuckerbestimmungen habe ich eine Reihe von Erfahrungen über die Ausführung der Methode und deren Genauigkeit machen können. Am besten bewährten sich Röhren von Jenaer Glas, deren oberer innerer Durchmesser ungefähr 10 mm betrug. Beim Oxydieren muß zum Schluß mit der vollen Flamme eines Teclubrenners erhitzt werden, sodaß das Röhrchen durch und durch auf dunkle Rotglut kommt, da sonst leicht die Oxydation unvollständig bleibt, und zu niedere Werte erhalten werden. Irgend ein Verlust an Gewicht durch das Glühen ist weder beim gewöhnlichen, noch beim Jenaer Glas zu befürchten. Versuchsweise wurden Röhrchen längere Zeit mit der vollen Gebläseflamme erhitzt, wobei der Verlust höchstens 0,2 mg betrug. Damit während der Filtration eine Abkühlung der Flüssigkeit und eine Oxydation des ausgefällten Cu_2O vermieden werde, muß das Röhrchen schnell genug filtieren ohne jedoch etwas durchreißen zu lassen. Der verwendete Asbest muß vorher bestens mit Säure und Lauge ausgekocht sein. Auf diese Weise wird er sehr dickfilzig, sodaß er, wenn das Röhrchen gut filtrieren soll, in ziemlich dünner Schicht verwendet werden muß. Außerachtlassung irgendeiner dieser Vorsichtsmaßregeln kann Fehler von 5 mg und noch mehr verursachen.

Auf die Bestimmung ist auch sicher noch die Arbeitsweise von Einfluß, nämlich die Größe der Flamme, das rasche Zugeben der Zuckerlösung aus der Pipette, das Erkennen des beginnenden Kochens und die Geschwindigkeit des Durchsaugens durch das Filter. Je nach dieser Arbeitsweise können die Resultate um geringes von einander abweichen, doch dürften die Fehler 2 mg kaum übersteigen. Wenn aber in möglichst gleicher Weise gearbeitet wird und die obigen wesentlichen Bedingungen genau eingehalten wer-

den, so sind die Differenzen fast immer unter ½ mg. Eine Ausnahme machten nur frisch gefüllte Röhrchen, die meist nicht so gute Resultate ergaben. Größere Differenzen als 1 mg ließen sich immer auf fehlerhafte Röhrchen zurückführen.

Nach jeder Bestimmung wurde das CuO mittels verdünnter Salzsäure gelöst, (HNO_3 wirkte nicht so rasch) gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Abnahme gegenüber der letzten Wägung betrug bei guten Röhrchen ungefähr 1 mg.

Da, wie schon erwähnt mit wechselnder Arbeitsweise die Resultate um geringes differieren, (bis 2 mg) so kann man aus der Wein'schen Tabelle nicht absolut genaue Zahlen entnehmen, denn die spezielle Arbeitsweise, bei der diese Werte bestimmt wurden ist nicht bekannt, es wäre aber auch unmöglich, sie stets genau zu wiederholen. Wenn daher absolute, vollkommen genaue Werte gefordert werden, so sind sie durch diese Methode nicht erreichbar. Wohl aber entspricht sie allen Anforderungen an Genauigkeit, wenn nur relative, vergleichende Werte gefordert werden, — stets gleichbleibende Arbeitsweise vorausgesetzt. Doch dürfte auch die absolute Genauigkeit für die meisten üblichen Bestimmungen noch ausreichen. Wie es sich mit der Genauigkeit der anderen Zuckerbestimmungsmethoden verhält, entzieht sich meiner Kenntnis, es dürfte aber schwerlich eine Methode bei gleich einfacher Ausführung denselben Grad von Genauigkeit erreichen. Das einzig zeitraubende an dieser Methode ist die Präparation des Asbests und das richtige, gleichmäßige Füllen der Röhrchen; die Ausführung der Bestimmung selbst nimmt nur etwa 10 bis 12 Minuten in Anspruch. Ich hielt ein näheres Eingehen auf diese Methode umsomehr für geboten, da sie oft — meines Erachtens sehr zu Unrecht — als ziemlich ungenau betrachtet wird und tatsächlich auch infolge Nichtbeachtung der wesentlichen Bedingungen häufig sehr schlechte Resultate liefert.

Der gesamte gewogene Niederschlag wurde als durch Dextrose reduziert angenommen. Es ist zwar nachgewiesen, daß auch manchen Dextrinen ein geringes Reduktionsvermögen zukommt, allein bei der Unmöglichkeit einer einfachen Trennung, mußte dieser kleine Fehler vernachlässigt werden. Die nach den Wein'schen Tabellen gefundene Dex-

trose wurde dann in Prozenten der Trockensubstanz ausgedrückt.

Versuch 1 und 2.

Je 50 g Kartoffelstärke, *) 500 ccm Wasser und 2½ ccm technische 4 % Flußsäure (entsprechend einer Konzentration von 0,02 %) wurden im oben beschriebenen Apparat gekocht. Nach 5 Stunden, da die entnommenen Proben noch immer blaue Jodreaktion ergaben, wurden die Versuche als aussichtslos abgebrochen.

Versuch 3.

Bei diesem Versuche wurde die Säurekonzentration erhöht und 50 g Stärke mit 400 ccm 1 % technischer Flußsäure gekocht. Jodreaktion nach ½ Stunde blau, beim Verdünnen violett.

„ 1 Stunde dunkelrotbraun
„ 1½ Stunden hellbraun
„ 2 Stunden keine Reaktion.

Die Proben wurden neutralisiert und filtriert, doch gab bloß die letzte Probe ein klares Filtrat, das polarisiert werden konnte. Im Eindezimeterrohr zeigte sich eine Rechtsdrehung von $\alpha = 15^0\ 14'$, was bei der annähernd 10 % Lösung einem spezifischen Drehungsvermögen von rund 150° entsprach.

Versuch 4.

Unter gleichen Bedingungen mit nur 2 % techn. Säure.

Zeit	Jodreaktion	Drehungswinkel α
½ Stunde	rotbraun	trübes Filtrat
1 „	hellbraun	$14^0\ 44'$
1½ „	keine Reaktion	$12^0\ 38'$
2 „	„ „	$11^0\ 09'$

*) Eine genaue Analyse ergab: Wasser 16,43 %
Unlösl. Bestandteile 0,09 %
Asche 0,27 %
Protein 0,03 %
Stärke 83,18 %

Als Faktor für die Berechnung für Stärke aus Dextrose ergab sich die Zahl 0,9343.

Die Säfte ließen sich sehr schwer filtrieren, sodaß die zu einer Dichtebestimmung mittels Saccharometer notwendige Menge sich nicht gewinnen ließ. Das Filtrat mußte wiederholt aufgegossen werden, bis es endlich klar wurde; außerdem verstopfte ein schleimiger Niederschlag jedes Filter in kürzester Zeit.

Versuch 5 und 6.

Es sollten je 50 g Stärke mit je 400 ccm 2 % Flußsäure (techn.) bis zur vollständigen Verzuckerung gekocht werden. Da jedoch die Schwierigkeit beim Filtrieren der neutralisierten Proben noch stärker auftrat, wurden die beiden Versuche nach 2 Stunden unterbrochen. Die Jodreaktion war in beiden Fällen übereinstimmend mit Versuch 4: Verschwinden jeder Färbung nach $1^1/_2$ Stunden.

Um die Ursache des langsamen Filtrierens und trüben Durchlaufens zu erforschen, wurde der Saft einer qualitativen Untersuchung unterworfen. Die entnommenen Proben zeigten mit H_2S starken Bleiniederschlag, doch waren nach dem Filtrieren kaum noch Spuren nachzuweisen.

Auf Zusatz von etwas Natronlauge oder Ammoniak zum trüben Filtrate des neutralisierten Saftes schied sich eine verhältnismäßig große Menge von Kieselsäure in Flocken ab. Auch die unverdünnte Flußsäure gab mit Ammoniak starke Kieselsäureabscheidung, mit Kaliumchlorid Niederschlag von K_2SiF_6. Es war also klar, daß gute Filtrate nur bei Verwendung von kieselsäurefreier Flußsäure zu erwarten waren.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete „Flußsäure für Analysen“ wurde nach Krauch, „die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“ untersucht und zeigte als einzige Verunreinigung nur eine minimale Menge von Kieselfluorwasserstoffsäure. Die damit gewonnenen Säfte filtrierten, besonders bei Anwendung eines großen Ueberschußes von Calciumkarbonat, sehr leicht.

Versuche 7 und 8.

Je 50 g Stärke wurden mit 400 ccm reiner 2% Flußsäure gekocht.

Versuch	Zeit	Sacchanz	Jodreaktion	α	α_D	% Dextrose
7	1	—	blaurot	—	—	—
7	2	—	rotbraun	16° 42′	158¼°	22,1
7	3	—	hellbraun	16° 01′	151½°	—
7	5¼	—	keine R.	14° 21′	136°	44,8
7	6	—	keine R.	14° 02′	133°	—
7	7	—	—	12° 52′	122°	—
7	8	—	—	12° 03′	114¼°	59,2
7	9	—	—	10° 46′	102°	—
7	24	—	—	6° 47′	64¼%	89,8
7	25	—	—	6° 44′	63¾°	—
7	31	—	—	6° 15′	59¼°	—
8	31	10,55	—	6° 17′	59° 34′	91,5

Beim Abfüllen der Proben, Neutralisieren des kochendheißen Saftes und Filtrieren, ist ein geringer, wechselnder Verlust an Wasser nicht zu vermeiden. Fast fehlerfrei ist lediglich die letzte Probe, bei der der Saft im Apparat selbst neutralisiert und erkalten lassen wurde; von dieser Probe wurde daher auch stets die Saccharometeranzeige genommen. Es ist deshalb nicht ganz einwandfrei, wenn diese zum Umrühren der direkt abgelesenen Polarimeterzahl α der anderen Proben auf spezifisches Drehungsvermögen verwendet wird. α_D ist deshalb nur bei der letzten Probe ganz richtig, bei den anderen wenigstens annähernd. Leider war von Versuch 7 keine genügende Menge Saft mehr vorhanden, um eine Dichtebestimmung mittels Saccharometer auszuführen. Die Schlußproben von Versuch 7 und 8 zeigen jedoch nur die geringe Differenz von 2 Minuten, beim abgelesenen Winkel α eine Differenz die durchaus innerhalb der Fehlergrenze des Polarisationsapparates liegt. Versuch 8 war dabei bis zum Schluß nicht geöffnet worden. Bei solch' guter Uebereinstimmung war eine Verwendung der Saccharometerzahl des letzten Versuches auf die anderen Proben wohl erlaubt, umsomehr, als es sich hier ja nur um annähernd richtige Vergleichsversuche handelte.

Auffallend bei diesen beiden Versuchen ist die viel schwächere Wirkung der reinen Säure, gegenüber der technischen Säure („zum Aetzen") vergl. Versuch 4 bis 6. Um nun die rohe mit der reinen Säure in Parallelversuchen vergleichen zu können, wurde abermals eine technische Säure bezogen und vor der Verwendung untersucht. Mit Bariumchlorid gab sie in stark salzsaurer Lösung eine Fällung von $BaSO_4$, mit Kaliumchlorid einen Niederschlag von K_2SiF_6, mit Ammoniak zeigte sie eine reichliche Kieselsäureabscheidung. Eisen oder andere Schwermetalle ließen sich nur in Spuren nachweisen. Im allgemeinen jedoch schien diese rohe Säure viel reiner zu sein, als die zu den Versuchen 1 bis 3 verwendete HF. Eine Bestätigung dieser Ansicht ergab der nächstfolgende Parallelversuch zwischen reiner und roher Säure, bei dem die Differenz lange nicht so bedeutend gefunden wurde, als zwischen Versuch 4 bis 6 und 7 bis 8 und auch das Filtrieren keine besonderen Schwierigkeiten machte.

Versuch 9.

50 g Stärke mit 400 ccm 2 % roher Flußsäure.

Zeit	Sacchanz.	Jodreaktion	α	α_D	Acid.
½ h	—	blauviolett	—	—	—
1	—	rotviolett	—	—	—
1½	—	braun	—	—	—
2	—	braun	17° 44′	157° 29′	—
4	—	hellbraun	—	—	—
6	—	keine R.	13° 25′	119° 35′	—
8	—	—	11° 13′	99° 37′	1,68%
10	—	—	9° 36′	85° 16′	—
12	—	—	8° 49′	78° 34′	—
14	—	—	8° 21′	74° 09′	—
16	—	—	7° 52′	69° 52′	—
18	—	—	7° 23′	65° 36′	—
20	—	—	7° 19′	64° 59′	—
22	—	—	7° 09′	63° 30′	—
24	11,26	—	6 59′	61° 59′	1,33%

Gehalt der Trockensubstanz an Dextrose nach 24 h: 88,55 %.

Versuch 10.

Dieselben Bedingungen, nur mit 2 % reiner Flußsäure.

Zeit	Sacchanz.	Jodreaktion	α	α_D	Acid.
$^1/_2$ h	—	blau	—	—	—
1	—	violett	—	—	—
$1^1/_2$	—	rotviolett	—	—	—
2	—	rotviolett	18° 46	160° 24′	—
4	—	rotbraun	—	—	—
6		hellbraun	14° 58′	127° 55′	—
8	—	keine R.	12° 44′	108° 50′	1,92%
10	—	keine R.	10° 52′	92° 52′	—
12	—	—	9° 28′	80° 55′	—
14	—	—	8° 46′	74° 56′	—
16	—	—	8° 23′	71° 39′	—
18	—	—	7° 43′	65° 57′	—
20	—	—	7° 39′	65° 23′	—
22	—	—	7° 29′	63° 58′	—
24	11,70	—	7° 19′	62° 32′	—

Gehalt der Trockensubstanz an Dextrose nach 24 h: 84,66 %.

Im großen und ganzen zeigt Versuch 10 eine gute Uebereinstimmung mit Versuch 7 und 8, insbesondere was die Werte für das spezifische Drehungsvermögen α_D betrifft. Auffallend ist jedoch die Abnahme des Gehaltes an freier Säure bei Versuch 9. Dieser, sowie Versuch 10 wurden mit 2 % Säure begonnen. Während nun die reine Flußsäure nach 8 Stunden nur einen geringen Verlust an Säure hat, zeigt die rohe HF eine recht große Abnahme, die noch auffallender nach 24 Stunden ist. Die Verdunstung ist durch die Art und Weise, wie die Proben entnommen wurden, auf ein Minimum eingeschränkt, wie ja schon eingangs erwähnt. Es bleibt also nur noch der Verlust durch chemische Wirkung auf das Metall und ist deshalb das verschiedene Verhalten der reinen und der rohen Säure besonders auffällig. Es ist offenbar die Schwefelsäure, die durch eine Art katalytischer Wirkung den Angriff der Flußsäure unterstützt. Aber auch die reine Säure greift das

Blei an. Beim Abkühlen von nicht neutralisierten Säften schied sich stets eine geringe Menge Bleifluorid in kleinen glänzenden Blättchen ab. Nach dem Neutralisieren aber war, wie schon erwähnt, soviel wie kein Blei mehr nachzuweisen.

Die ungleiche Wirkung der technischen Flußsäure (vergl. Versuch 4 bis 6 und Versuch 9) erklärt sich durch einen verschiedenen Gehalt an Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Ganz geringe Mengen dieser stark dissoziierten Säuren können die Wirkung der schwachen HF derart erhöhen, daß diese sodann eine viel größere Inversionskraft zu besitzen scheint, als ihr allein tatsächlich zukommt. Bei einem höheren Gehalt an diesen beiden verunreinigenden Säuren kann deren Teilwirkung die Wirkung der HF sicher übertreffen. Alle Angaben in der Literatur über technische Flußsäure, bei der es auf die „Stärke" der Säure, die Konzentration ihrer Wasserstoffjonen ankommt, müssen daher von vorneherein in dem wesentlichsten Punkte als ganz ungenau bezeichnet werden.

Versuche bei erhöhtem Druck.

Wie die bis jetzt angestellten Versuche bewiesen, ist es unmöglich bei niedriger Säurekonzentration unter Atmosphärendruck bei mäßiger Dauer des Versuches irgendwie eine auch nur annähernd vollkommene Verzuckerung der Stärke zu erreichen. Es wurden daher einige Versuche angestellt, um die Beschleunigung der Reaktion durch höheren Druck zu untersuchen. Die Stärke wurde zu diesem Zweck mit der nötigen Menge Wasser und Säure im oben beschriebenen Apparat verkleistert und dann der Bleikolben, mit einem Kautschukstopfen verschlossen, in einen Dampftopf verbracht und der Druck durch Anheizen allmählig erhöht.

Versuch 11.

50 g Stärke mit 400 ccm reiner 1 % Flußsäure 3 Stunden bei 2 Atmosphären gekocht. Der neutralisierte Saft zeigte eine Farbe ähnlich wie Pilsnerbier.

Saccharometeranzeige: 11,77
α = 7° 06'
α_D = 60° 20'
Dextrose = 88,21 % der Trockensubstanz
Acidität = 0,99 nach dem Versuche.

Versuch 12.

In gleicher Weise wie Versuch 11, nur wurde 2 % Flußsäure verwendet. Die Farbe des Saftes war viel dunkler, etwa wie braunes Münchnerbier.

Saccharometeranzeige: 11,71
α = 6° 44'
α_D = 57° 12'
Dextrose = 89,29 %
Acidität = 2,07 %

Diese beiden Versuche zeigen, daß schon bei auf nur 2 Atmosphären erhöhtem Ueberdruck, die Zeit der Einwirkung sich wesentlich verringern läßt. Allerdings tritt eine Zersetzung des gebildeten Zuckers ein, wie die Färbung bewies, und zwar bei 2 % Säure bedeutend stärker als bei 1 %. In den beiden nächsten Versuchen wurde daher die Konzentration der Säure auf ½ % verringert, dafür der Ueberdurck auf 3 Atm. erhöht. Um nochmals vergleichen zu können, wurde der eine Versuch mit reiner, der andere mit roher HF (derselben, wie bei Versuch 9) angestellt.

Versuch 13.

50 g Stärke mit 400 ccm 0,5 % reiner Flußsäure bei 3 Atmosphären Ueberdruck gekocht.

Farbe wie Wienerbier, etwas dunkler als bei Versuch 11.

Saccharometeranzeige: 10,91
α = 7° 03'
α_D = 64° 37'
Dextrose = 85,61 %
Acidität = 0,52 %

Versuch 14.

Dieselben Bedingungen, nur rohe Flußsäure.

Farbe wie Wienerbier.

Saccharometeranzeige: 10,68
α = 6° 40'
α_D = 62° 25'
Dextrose = 88,23 %
Acidität = 0,50 %

Die Erhöhung des Druckes, trotz Erniedrigung der

Säuremenge, zeigte ein deutlich schlechteres Resultat; es ist weniger Zucker gebildet worden und dennoch die Zersetzung der Dektrose weiter vorgeschritten.

Was die rohe Säure anbetrifft, so konnte bei der kurzen Dauer des Versuches der Angriff auf das Blei nicht erheblich sein. Zum Vergleich mit der Wirkung der reinen Säure ist daher dieser Versuch besser geeignet als Versuch 9, bei dem ein Drittel der freien Säure allmählig verloren ging. Die Ausbeute an Dextrose bei der rohen Säure ist so hoch, wie sie eine doppelt so starke, also 1 % reine Säure vielleicht geliefert haben würde. Es ist dies um so bemerkenswerter, weil die absolute Menge von Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure sicher nicht groß war und auch keine stärkere Färbung des Saftes infolge Zersetzung sich zeigte. Die geringe Menge der verunreinigenden Säuren verbessert das Resultat in jeder Beziehung.

Eine weitere Erhöhung des Druckes hatte bei der rasch zunehmenden Zersetzung der Säfte keinen Zweck, es wurde daher versucht, durch Steigerung der Säuremengen ohne Ueberdruck höhere Ausbeuten an Dextrose zu erzielen.

Versuche mit höherer Säurekonzentration.

Versuch 15.

50 g Stärke mit 400 ccm 4 % reiner Flußsäure bei Atmosphärendruck gekocht.

Zeit	Jodreaktion	α	α_D	Sacchanz	Dextrose
1 h	rotviolett	—	—	—	—
$1^3/_4$	rotbraun	17° 14′	159°	—	—
4	keine R.	12° 31′	116° 47′	—	—
6	—	9 52′	92° 05′	—	—
8	—	7° 15′	67° 37′	10,72	79,62

Versuch 16.

Dieselben Bedingungen, doch 6 % reine Säure

Zeit	Jodreaktion	α	α_D	Sacchanz.	Dextrose
1 h	rotgelb	—	—	—	—
$1^3/_4$	keine R	14° 34′	134° 58′	—	—
4	—	9° 02′	83° 43′	—	—
6	—	7° 29′	69° 22′	—	—
8	—	6° 02′	55° 46′	10,79	87,08 %

Versuch 17.

Dieselben Bedingungen, 8 % Säure

Zeit	Jodreakt.	Abgelesen α	Berechnet α_D	reduziert α	reduziert α_D	Sacchanz.	Dextrose
$1^1/_4$ h	keine	—	—	—	—	—	—
2	keine	10° 26′	97° 14′	9° 50′	87° 28′	—	—
4	—	6° 57′	64° 46′	6° 16′	58° 25′	—	—
6	—	6° 48′	63° 22′	6° 07′	57° 01′	—	—
8	—	5° 58′	55° 37′	5° 58′	55° 37′	10,73	90,58 %

Versuch 18.

Dieselben Bedingungen, 10 % Säure

Zeit	Jodreakt.	Abgelesen α	Berechnet α_D	reduziert α	reduziert α_D	Sacchanz.	Dextrose
$1^1/_4$ h	keine	—	—	—	—	—	—
2 h	keine	8° 31′	77° 52′	7° 33′	68° 59′	—	—
4	—	6° 55′	63° 14′	6° 08′	56° 04′	—	—
6	—	6° 50′	62° 28′	6° 03′	55° 19′	—	—
8	—	5° 58′	54° 39′	5° 58′	54° 39′	10,94	91,31 %

Bei den Probenahmen der beiden letzten Versuche entstanden größere Fehler dadurch, daß die abgelassenen Proben in einer Bleischale neutralisiert wurden, daher der Ver-

lust durch Verdampfung des kochendheißen Saftes während der Neutralisation viel größer ist, als in den mit Uhrgläsern bedeckten Bechergläsern, wie sie bei niedrigen Säurekonzentration verwendet werden konnte. Die Proben nach 8 Stunden wurden im Apparat selbst neutralisiert und erkalten gelassen. Die für erstere Proben abgelassenen Winkel α und berechnete Winkel α_D sind daher für die Konzentration, wie sie die Saccharometeranzeige nach 8 Stunden angibt, viel zu hoch. Es wurde der Versuch gemacht, sie annähernd richtig zu stellen, auf die abgelesene Zuckermenge zu reduzieren.

Vergleichsversuche.

Um diese Zeit wurde ich mit der Arbeit Deussens (Zeitschr. f. ang. Chemie 44, 300) bekannt und wollte nun kontrollieren, ob die dort vorgefundene Angabe, daß Flußsäure $^1/_{17}$ so „stark" sei, wie Salzsäure, auch für die Inversion der Stärke annähernd zutreffe.

Versuch 19.

50 g Stärke mit 400 ccm 8 % reiner HF. gekocht.

Jodreaktion nach 1 Stunde: keine

2 Stunden: $\alpha = 10^0\ 07'$ $\alpha_D = 92^0\ 18'$

4 „ $\alpha = 6^0\ 30'$ $\alpha_D = 59^0\ 19'$

Saccharometeranzeige: 10,86

Dextrosegehalt = 88,0 %

Versuch 20.

50 g Stärke mit 400 ccm 0,4706 % Salzsäure (= $^8/_{17}$ % HF.)

Jodreaktion nach 1 Stunde: keine.

2 Stunden: $\alpha = 10^0\ 02'$ $\alpha_D = 95^0\ 56'$

4 „ $\alpha = 6^0\ 18'$ $\alpha_D = 60^0\ 09'$

Saccharometeranzeige: 10,47

Dextrosegehalt = 87,96 %

Es zeigt sich demgemäß die vollkommene Gleichwertigkeit der 8 % Flußsäure und der $^8/_{17}$ so konzentrierten Salzsäure. Für andere Konzentrationen dürfte diese Uebereinstimmung wohl nur mehr annähernd sein.

Was das Fortschreiten der Verzuckerung anbetrifft, so ergaben die Versuche 15 bis 19 wohl steigende Werte für

die Dextrosezahlen, allein die Säfte waren sämtlich gefärbt, mit steigender Konzentration der Säure und Dauer des Versuches noch intensiver. Es war daher zu erwarten, daß ein Punkt erreicht werden mußte, wo ebensoviel Zucker gebildet wird, als zerstört und revertiert wird. Dieser Punkt muß das Maximum der mit der jeweiligen Säurekonzentration erreichbaren Dextrosemenge bezeichnen.

Um diesen Umkehrpunkt in mäßiger Zeit erreichen zu können, wurden noch einige Versuche mit fast konzentrierter (34 %) Flußsäure angestellt. Um bei diesen Versuchen jenes Maximum zu bestimmen, mußten infolge der hohen Konzentration für jede Zeit neue Versuche angestellt werden. Die Kontinuität der aufeinanderfolgenden Untersuchungen war zwar auf diese Weise unterbrochen, denn eine Probenahme wie bei den früheren Versuchen durch Oeffnen des Apparates war aus technischen und gesundheitlichen Rücksichten nicht angezeigt. Die Resultate dieser Versuchsreihe wurden zwecks besserer Uebersicht in der folgenden Tabelle vereinigt.

Versuch	Zeit	Sacchanz.	α	αD	Dextrose
21	1 h	9,77	5°	51° 11′	80,39%
22	$1\frac{1}{2}$	8,92	4° 52′	54° 34′	82,47%
23	$1\frac{1}{2}$	10,28	5° 50′	56° 44′	84,84%
24	2	10,40	6° 08′	58° 55′	82,02%
25	$2\frac{1}{2}$	9,94	5° 05′	51° 06′	79,40%
26	3	8,85	4° 42′	53° 07′	80,25%

Deutlich erkennbar ist das Maximum der Dextrosebildung nach $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die geringe Uebereinstimmung von Versuch 22 und 23 braucht in Anbetracht der schwierigen Durchmischung – die sehr wesentlich zu sein scheint – nicht aufzufallen. Fand ja auch Allihn in seiner klassischen Arbeit über die Verzuckerung der Stärke durch Schwefelsäure (Journ. f. prakt. Chemie II. 22, 91) Differenzen bis zu 3 und 4 %.

Direkt unbrauchbar aber sind die Zahlen, für das spezifische Drehungsvermögen, die keinerlei Regelmäßigkeit auf-

weisen, in ihren niederen Werten jedoch klar beweisen, daß die Zersetzung der Dextrose schon weit vorgeschritten ist. Allihn fand in einer anderen Arbeit über die Inversion mittels Salzsäure (Zeitschr. d. V. f. Rübenzuckerind. 26, 791) die beste Dextroseausbeute bei einer Säuremenge von 2 % und das Maximum nach 1½ Stunden mit 95,05 % Dextrose. Derselben Salzsäure von 2 % sollte nach Deussen und nach eigenem Versuch 19 und 20 die obige 34 % Flußsäure annähernd entsprechen.

Diese Voraussetzung wurde auch teilweise bestätigt, indem der Umkehrpunkt übereinstimmend nach 1½ Stunden gefunden wurde. Anders jedoch mit der gebildeten Dextrosemenge. Ob nun durch Reversion oder Zerstörung des Zuckers, oder, was weitaus am wahrscheinlichsten, durch beide Faktoren, auf jeden Fall bleibt die Ausbeute an Dextrose bei Flußsäure weit hinter jener bei Salzsäure zurück: Die Flußsäure ist in hoher Konzentration gänzlich ungeeignet zur Aufschließung der Stärke und jedenfalls auch aller anderen Polysaccharide.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Flußsäure besitzt eine invertierende Kraft von nur $^1/_{17}$ verglichen mit Salzsäure.
2. Bei niederer Säurekonzentration unter Luftdruck ist nur nach unverhältnismäßig langer Zeit ein höherer Verzuckerungsgrad erreichbar.
3. Steigerung des Druckes (damit der Temperatur) verkürzt wohl die Zeit, begünstigt dagegen die Zersetzung des gebildeten Zuckers.
4. Steigerung der Säuremenge führt zu rasch zunehmender Zersetzung und Reversion der Dextrose, sodaß bei der Konzentration von 34 %, die der günstigsten Menge bei der Hydrolyse mit Salzsäure (2 %) entsprechen sollte, ein nur sehr schlechtes Resultat erzielt werden kann.
5. Flußsäure erweist sich dadurch als viel weniger brauchbar, verglichen mit den bisher verwendeten Säuren, speziell Salzsäure und Schwefelsäure.*)

*) Es gewinnen diese Untersuchungen an Bedeutung insbesondere in Bezug auf ein angeblich vorteilhaftes Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Sägespänen unter Benützung von Flußsäure [Französi-

II.

Ueber Pentosane und die sog. Furfuroïde.

Noch liegt die Zeit nicht allzuweit zurück, da erkannt wurde, daß nicht alle Monosen nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt sind, daß es auch Zucker mit nur fünf Kohlenstoffatomen gibt, die sog. Pentosen. In Form ihrer Anhydride, (Pentosane) unter denen Kirschgummi und Holzgummi die bekanntesten sind, kommen Arabinose und Xylose als wichtigste Vertreter dieser Gruppe in den verschiedensten Naturprodukten vor; allein ihre weite, fast allgemeine Verbreitung wurde erst durch die verdienstvollen Untersuchungen Tollens' (Landwirtschaftl. Versuchsstationen 39, 425) und seiner Schüler bekannt.

Mit der steigenden Erkenntnis der Wichtigkeit dieser Körper, wuchs auch das Bestreben, sie qualitativ genau zu bestimmen. Beim Destillieren mit Salzsäure oder Schwefelsäure liefern Pentosen und Pentosane annähernd die Hälfte ihres Gewichts an Furfurol und wenn es gelang, dieses Furfurol in eine zur Wägung geeignete Verbindung überzuführen, so war das Problem gelöst. Die Fällung mit Ammoniak, (Ann. d. Ch. 249, 227) Phenylhydrazin (Landw. Versuchst. 42, 381) und Phloroglucin (Chemikerzeitung 1894, 18, 966 und Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 45) bezeichnen die Hauptetappen in der Entwicklung der sog. „Pentosanbestimmungen".

Da aber außer Pentosen und Pentosanen kein Naturprodukt bekannt war, das größere Mengen Furfurol liefert,

---

sches Patent 405189 von Jules Jean d'Orlowsky, veröffentlicht in der Papierzeitung 1910, Nr. 10]. Ohne näher auf die teilweise einander widersprechenden Einzelheiten einzugehen, läßt sich schon auf Grund der Versuche mit Stärke a priori mit Sicherheit feststellen, daß mittels Flußsäure keinesfalls bessere Resultate und Ausbeuten zu erzielen sind, als mit einer viel geringeren Menge Schwefelsäure ebensogut und jedenfalls einfacher hätten erreicht werden können. Die Angabe von 30 % vergärbaren Zuckers kann demgemäß nicht zutreffend sein.

(Glucoronsäure kommt als solche nicht frei vor) so glaubte man auch allgemein, daß, wenn eine Substanz Furfurol lieferte, auch Pentosane in ihr enthalten sein müßten. Tatsächlich konnten auch in den meisten Fällen Arabinose oder Xylose aus solchen Körpern dargestellt, oder doch wenigstens sicher darin nachgewiesen werden.

Zwei englische Forscher, Cross und Bevan, waren die ersten, die dem widersprechen zu müssen glaubten und den Anstoß zur zweiten Untersuchung dieser Frage gaben. Sie untersuchten (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 26, 2520) die Produkte, die bei der Oxydation von Stärke, Rohrzucker und Milchzucker mittels Chromsäure entstehen und fanden, daß auch diese Körper beträchtliche Mengen Furfurol lieferten. Sie zogen daher den Schluß, „daß die Bildung von Furfurol noch keine endgültige Entscheidung bezüglich der Hexosen oder Pentosenkonfiguration zulasse". Bei der Untersuchung von Lignozellulosen oder Oxyzellulosen und deren Aufspaltung in verschiedene Gruppen treffen sie des weiteren auf einen Komplex, dem sie die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ beilegen, den sie daher für verschieden von den Pentosanen halten, obwohl er 50 % Furfurol liefern soll. Der Versuch durch Oxydation nach erfolgter Hydrolyse wohlcharakterisierte Säurederrivate mit 6 oder 5 Kohlenstoffatomen zu erreichen, blieb jedoch erfolglos. In ihrer nächsten Veröffentlichung (Ber. 27 (1895), 1061) wollen sie jene Glieder der Zellulosegruppe untersuchen, die sich durch nachstehende Merkmale auszeichnen:

1. Sie sollen mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff als normale Baumwollzellulose $[C_6H_{10}O_5]n$ besitzen,
2. mit HCl Furfurol liefern,
3. geben sie keine der Reaktionen der Pentosen oder Pentosane und
4. sind sie auch verschieden durch ihre verhältnismäßige Beständigkeit gegen alkalische Hydrolyse.

Sie finden eine solche „Oxyzellulose" im Haferstroh und Spartgras, beschreiben noch besondere Reaktionen und betonen wiederum, daß es sich um keine Pentosen handelt.

Dem gegenüber erklärt de Chalmot, (Ber. 27, 1489) daß bis jetzt noch alle furfurolliefernden Substanzen sich im wesentlichen als Pentosen erwiesen haben. Die Ableitungen von Cross und Bevan bezeichnet er als problematischer Na-

tur. Später (Ber. 27, 2722) stellt de Chalmot eine Hypothese auf, wonach Pentosenmoleküle in Komplexen von kondensierten Hexosenmolekülen entstehen sollen. 1895 (American Chemical Journal 16, 589) weist er bei im Dunkel entwickelten Pflanzen tatsächlich Pentosane nach und wendet sich wie auch Stone (Chemical News 71, 40) nochmals gegen die Anschauungen von Cross und Bevan.

Diese verteidigen jedoch ihre Ansicht, (Journal of the American Chemical Society 17, 286 und Chemical News 71, 68) wonach in den Oxyzellulosen noch keine Pentosane vorliegen, bestreiten aber auch nicht die Möglichkeit, daß bei der Salzsäuredestillation intermediär Pentosen entstanden sein könnten. Für diese nichtpentosanartigen furfurolliefernden Körper gebrauchen sie (Ber. 28, 1940 und 2604) in Uebereinstimmung mit Hancock und Dahl (Ber. 28, 1558) den Namen Furfuroïde und halten sie für oxydierte Abkömmlinge der Hexosen mit noch intakter 6atomiger Kohlenstoffkette.

Tollens und de Haas (Annalen 286, 296 und 301) sowie Tollens und Krüger (Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 45) bestätigen das Vorkommen furfurolliefernder Körper, die die rote Pentosenreaktion nicht geben — „und dies deutet in der Tat darauf, daß in diesen Fällen nicht Pentosen oder Glucoronsäure die Ursache der Furfurolbildung sind, sondern etwas anderes". Tollens und Suringar (Zeitschr. f. ang. Chemie 1896, 746) weisen in manchen „Zellulosen" noch ziemlich viel echtes Pentosan nach, andere dagegen liefern wohl Furfurol, doch geben sie keine Pentosenreaktion, sollen also wahrscheinlich „Oxyzellulosen" enthalten.

1896 (Journal American Chem. Soc. 18, 8) gebrauchen Cross, Bevan und Beadle den Namen Furfuroïde als Sammelbegriff und sprechen das erstemal von leicht hydrolisierbaren Furfuroïden (= Pentosane) im Gegensatz zu den schwer hydrolisierbarer Gewebe- (tissue-) Furfuroïden.

Bald darauf veröffentlichen Cross, Bevan und Smith (Journal of the Chemical Society of London, 1896, 69, 804; Chemical News 73, 228; Ber. 29, 1457) sehr eingehende und genaue Untersuchungen über die Trennung der Furfuroïde vom übrigen Zellulosekomplex und deren Eigenschaften, auf die näher einzugehen notwendig ist, insbesondere wegen meiner eigenen Untersuchungen, die teilweise denselben Weg

einschlagen. Die Autoren halten die Getreidezellulosen für einen Komplex von Hexosengruppen, verbunden mit einer Pentosengruppe. Daß letztere aber als solche vorhanden ist, wird sehr unwahrscheinlich 1. wegen der Beständigkeit dieser Zellulosen gegen Alkalien und 2. weil sie nicht mit Phloroglucin und Salzsäure die charakteristische Reaktion der Pentosane liefern. Zwecks Trennung der Furfuroïde vom übrigen Zellulosekomplex untersuchten sie Biertreber und versuchten einerseits die Auflösung in Schwefelsäure 1,55--1,65 sp. G. und Ausfällen der normalen Zellulose durch Verdünnen mit Wasser. Die Lösung enthielt die Furfuroïde, die jedoch unvollständig hydrolisiert waren und keine Pentosenreaktion gaben.

Andererseits versuchten sie von vorneherein ausschließlich die Furfuroïde in Lösung zu bringen durch Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 unter Druck. Am besten erwies sich die Einwirkung von 1 % H_2SO_4 15 Minuten bei 3 Atm. Die erhaltene Lösung enthält die Furfuroïde fast quantitativ in nahezu reinem Zustand, wie die hohe Furfurolausbeute 38 bis 42 % der Trockensubstanz beweisen soll. Den in Lösung befindlichen Körpern schreiben sie die Formel eines Pentosemethylenaethers, (Pentosemonoformal) $C_5H_8O_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$ zu, welcher Körper theoretisch 44 % Furfurol liefern soll. Das Reduktionsvermögen der, wie ein Versuch zeigte vollständig hydrolisierten Substanz betrug 110 bis 130 (Dextrose = 100) während reine Xylose und Arabinose nach eigenen Versuchen 105 bis 112 reduzieren sollen.*) Die Ausbeute an Osazon betrug 30 bis 40 %.**) Die Hauptmenge des Osazones zeigte Schmelzpunkt 146 bis 153° und erwies sich in jeder Hinsicht als von dem der typischen Pentosen nicht unterscheidbar. Cross und Bevan halten es für Xylosazon; die Bestätigung als Pentosazon brachten genaue Elementaranalysen. Die Lösung mußte daher Xylose oder eine in naher

*) Es steht dies in Widerspruch mit den sorgfältigen Untersuchungen von Weiser (Landw. Versuchsstationen, 58, 219) wonach sich deren Reduktionsvermögen nicht wesentlich von dem der Dextrose unterscheidet.

**) Nach Maquenne (Contes rendus 1891, 112, 799) gibt Xylose 40 %, Arabinose 27 % — nach Versuchen von Cross und Bevan (J. Chem. Soc. 69, 804) Xylose = 25 %, Arabinose = 16 %.

Beziehung stehende Verbindung (closely related compound) enthalten.

Die Phlologlucinreaktion war tief violett und gab Abscheidung einer blauschwarzen unlöslichen Verbindung. Versuche, aus der mit $BaCO_3$ neutralisierten Lösung irgend welche Krystalle zu erhalten, waren vergeblich; beim Verdunsten entstand lediglich ein schwach gefärbter Gummi. Von Bariumverbindungen waren nur Spuren nachweisbar. Verbrennungen gaben Werte, die der Formel $C_6H_{10}O_5$ sehr nahe kommen. Mit Oxydationsmitteln, vorzüglich mit H_2O_2 entstand Formaldehyd und Kohlendioxyd in reichlicher Menge, während der Abbau bei Arabinose und Xylose schwach und engbegrenzt sein soll. Trotzdem schreiben die Autoren (J. Chem. Soc. 69, 815): „dieses abweichende Verhalten bedeutet nicht notwendigerweise eine Konstitution oder Konfiguration, die von der der bekannten Pentosen verschieden ist".

Außerdem sollen die Furfuroïde gegen Alkali beständiger als die Pentosen sein und durch Hefe rasch, aber nur teilweise vergoren werden. Ob wirklich Alkohol entstand, wurde freilich nicht untersucht. Dextrose konnte nicht in größere Mengen vorhanden sein, da 1. durch Oxydation mittels HNO_3 kein Derrivat der C_6 Reihe zu erhalten war, 2. kein hochschmelzendes Osazon und 3. wegen der hohen Furfurolzahlen. Aus anderen Gründen halten die Autoren jedoch selbst die Anwesenheit geringer Mengen von Dextrose für wahrscheinlich.

Aus all diesen Eigenschaften schließen sie, daß diese hydrolisierten Furfuroïde Pentosemethylenäther, (Pentosemonoformale) sind. Anders bei den Furfuroïden der jungen, lebenden Pflanze (Chem. News 74, 177 und 267). Diese gleichen, was Osazon, Gärung und H_2O_2 Reaktion betrifft viel mehr den Hexosen. Nach der Blütezeit nähern sich die Eigenschaften progressive dem der Pentosenmonoformale. Die Autoren stellen daher die genetische Reihe auf: Hexose ⟶ Pentose mit der wohldefinierten Zwischenstufe der Formalpentose.

Im nächsten Jahre (J. Chem. Soc. 1897, 71, 2) glauben sie einen direkten Beweis für die Methylenätherformel zu erbringen, worauf später noch näher eingegangen werden soll. Sie untersuchen auch Esparto- und Strohzellulosen und die

daraus dargestellten Furfuroïde zeigen wieder fast dieselben Eigenschaften der „Pentosenformale", vor allem echte alkoholische Gärung.

Tollens (Journal of the fed. Inst. of. Brewing 1898, 438) wendet sich entschieden gegen diese Methylenätherformel, die sich in keiner Weise rechtfertigen läßt — auf den sog. direkten Beweis (J. Ch. Soc. 1897, 71, 2) geht er jedoch gar nicht ein. Er untersucht das Verschwinden der Furfuroïde (er selbst nennt sie meist noch Pentosen) bei der Gärung, findet jedoch nur wenig Alkohol, wohl aber saure Produkte, sodaß diese Körper wenigstens nicht prinzipiell anders reagieren als echte Pentosen. Trotzdem schreibt er: „gegenwärtig besitzen wir keine genaue Kenntnis über die Natur dieser Substanzen" und weiterhin: „es folgt, daß die Furfuroïde andere Substanzen als Pentosen und Pentosane enthalten, aber keine Methylenderrivate der obigen Konstitution".

Cross und seine Mitarbeiter erwähnen seither die Methylenätherformel nicht wieder. 1900 (J. Soc. Chem. Ind. 10, 307) veröffentlichen sie Untersuchungen, wonach die Furfuroïde durch Tiere vollständig verdaut werden.*) Ihre Konstitution sei eine offene Frage; auf keinen Fall dürfen sie als Pentosen oder Pentosane bezeichnet werden. Und in einer anderen Abhandlung (J. Am. Chemic. Soc. 1900, 22, 630) ziehen sie die folgenden Schlüsse:

„a) daß die Gruppe von furfurolliefernden Bestandteilen der Pflanze außer Pentosanen noch Oxy-hexosen (bezw. Anhydride) enthalten kann, die Zwischenstufen darstellen von einer komplexen Hexosan-Pentosan Reihe. In Anbetracht dieser Wahrscheinlichkeit ziehen wir den Ausdruck Furfuroïd als eine Gruppenbezeichnung vor,

b) und daß solche Oxyhexosen mit Hefe Gärung geben und von Tieren assimiliert werden können".

Um die Resultate dieser Arbeiten nochmals kurz zusammenzufassen, so ist das wichtigste, daß es als direkte Produkte der Assimilation der Pflanzen Substanzen gibt, die wohl Furfurol in derselben Ausbeute wie Pentosen liefern, die dagegen an sich, sowie auch in hydrolisiertem Zu-

*) Neuere Veröffentlichungen widerlegen jedoch diesen vermeintlichen Unterschied, da auch echte Pentosen verdaut werden sollen.

stande deren Phloroglucinreaktion nicht zeigen. Die an deren Stelle entstehende Reaktion wird freilich sehr verschieden angegeben: rotviolett (Zeitschr. f. ang. Chemie 1896, 45), keine Reaktion (J. Chem. Soc. 1894, 65, 477) brauner Niederschlag ohne Färbung der Lösung (J. Chem. Soc. 71, 1001) gelb, dann blau (J. Inst. Brew. 1897, 2), tiefviolett bis blau (Ber. 29, 1457) (J. Chem. Soc. 69, 804) und endlich grün (Ber. 35, 1466), wie es auch bei so verschiedenartigen untersuchten Körpern nicht zu verwundern ist. Diese furfurolliefernde Substanz widersteht der Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien, was sie in Gegensatz zu den Pentosen stellen soll. Vermeintliche Unterschiede sind außerdem bei den Produkten ihrer Hydrolyse die Assimilierbarkeit und die angebliche Gärung, doch ist diese letztere Frage noch gänzlich unaufgeklärt. (Vergl. auch Tollens und Schoene Journ. f. Landw. 49, 29). Auf die Oxydation mit H_2O_2 scheinen Cross und Bevan selbst nicht viel Gewicht zu legen. Es bleibt deshalb nur noch das angeblich viel stärkere Reduktionsvermögen, wobei zu bemerken ist, daß nach Cross und Bevan auch reine Arabinose und Xylose stärker reduzieren.

Für die Identität der Furfuroïde mit den Pentosen dagegen spricht deren Osazon, das unzweifelhaft ein Pentosazon ist. Alle anderen Verbindungen als Pentosen und höchstens noch ganz nahe verwandte Körper, die leicht die freie Pentose liefern, kommen daher von vorneherein nicht mehr in Betracht. Es ist dies ein Punkt, der meines Erachtens viel zu wenig Beachtung gefunden hat.

Obwohl demgemäß die chemische Individualität der Furfuroïde auf sehr schwacher Basis gegründet ist, so scheint doch merkwürdigerweise ihre Nichtidentität mit den Pentosen allgemein anerkannt zu sein.

In neuester Zeit beschäftigt sich noch Brauns (Pharmaceutisch Weekblad 46, 326) mit diesen Furfuroïden. Leider war mir die Originalabhandlung nicht zugänglich und ich auf die Angabe des Chem. Centralblattes (1900 I. 1608) beschränkt. Brauns unterscheidet zwei Formen der furfurolliefernden Substanz: Pentosane und Furfuroïde. Erstere werden schon beim einstündigen Kochen mit 2 % H_2SO_4 vollständig gelöst, sodaß der gut ausgewaschene Rückstand die nur schwer hydrolisierbaren – Furfuroïde enthält. Letzterer Name ist hier demgemäß eine Spezialbezeichnung ge-

worden. Auch Lippmann (Chemie d. Zuckerarten III. Aufl.) gebraucht den Namen Furfuroïde (abgekürzt: Furoïde) nicht als Sammelbegriff, sondern versteht darunter jene furfurolliefernde Substanz, die nicht Pentosan sein soll.

Hatten Cross und Bevan erstmals im Jahre 1896 (l. c.) die Methylenaeterformel (Pentoseformal) aufgestellt, so glauben sie im folgenden Jahre (J. Chem. Soc. L. 1897, 1001) hierfür auch einen direkten Beweis erbringen zu können, indem sie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösungen der Furfuroïde Fällungen von charakteristischem Geruch erhalten, die sie als Trithioformaldehyd ansprechen.

„The most direct proof .... is the fact, that the action of hydrogen sulphide on the solutions ... give rise to characteristic thioformaldehydes".

„The solution, obtained in this experiment gave a considerable precipitate with H_2S, which was much increased on adding HCl. The precipitate had the characteristic odour and properties of trithioformaldehyd ..... and the filtrate from this yieldet as much furfuroldehyd as the original untreated solution".

Den „charakteristischen Geruch und die Eigenschaften" des vermeintlichen Trithioformaldehydes scheinen Cross und Bevan leider nicht genauer untersucht zu haben, denn abgesehen davon, daß reines Trithioformaldehyd geruchlos ist, liegt auch sein Schmelzpunkt um rund 100° höher als der des Produktes der obigen Versuche. Das, was nämlich unter diesen Bedingungen ausfällt, ist ein Polymerisationsprodukt des Thiofurfuroles, $C_4H_3O.CH.OH.SH$ das sich durch einen wenig angenehmen Geruch auszeichnet. Dieser Geruch zeigt freilich eine entfernte Aehnlichkeit mit jenem anderen, der bei der Fällung des Trithioformaldehydes auftritt, jedoch nur eine, m. W. nicht näher bekannte Verunreinigung darstellt. Trithioformaldehyd läßt sich leicht z. B. aus Benzol umkrystallisieren und ist dann geruchlos; Polythiofurfurol stellt eine amorphe, kautschukähnliche, äußerst zähe Masse dar, die in allen üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Die Fällung des Furfurols mit H_2S verläuft quantitativ und ist es daher auch nicht zu verstehen, wieso die beiden englischen Autoren im Filtrate noch dieselbe Menge Furfurol finden konnten.

Wenn dieser „direkte Beweis" auch auf einem Irrtum

aufgebaut ist, so war doch der Gegenbeweis erst noch zu erbringen um die Anwesenheit oder das Fehlen von Methylenäthern entgültig festzustellen.

Experimenteller Teil.

Versuche bezüglich der vermeintlichen Methylenaetherstruktur der Furfuroïde.

Ausgangsmaterial zu diesen und den folgenden Versuchen waren zerkleinerte Gerstenspelzen, die zwecks anderer Untersuchungen mit sehr verdünnter kalter Salzsäure, dann mit Alkohol-Aether extrahiert waren. Auf diese Weise waren sie frei von Fetten und öligen Substanzen, eine Eigenschaft, die für die späteren Untersuchungen nur von Vorteil war. Stärke war nur sehr wenig vorhanden; der Wassergehalt betrug 7,95 %.

Alle Methylenaether spalten mit Säuren mehr oder minder leicht freies Formaldehyd ab und zwar unter geeigneten Umständen quantitativ, sodaß Tollens und seine Mitarbeiter darauf ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieser Gruppe speziell für die Kohlehydrate ausgearbeitet haben. (Anm. 298, 318 und Ber. 32, 2841). Bei den folgenden Versuchen sollte ein schon gebildetes Formaldehyd nicht mittels Phloroglucin, sondern durch die so außerordentlich empfindliche Rimini'sche Reaktion*) nachgewiesen werden.

Versuch 1.

3 g der erwähnten Gerstenspelzen wurden mit 100 ccm Salzsäure sp. G. 1,06 ganz wie bei den üblichen Pentosanbestimmungen destilliert. Bei der Ausführung der Reaktion im Filtrate zeigte sich das reichlich gebildete Furfurol sehr hinderlich; es mußte die Lösung etwas verdünnt und sehr rasch gearbeitet werden, damit eine etwa eintretende Blaufärbung erkannt werden konnte, ehe das sich nebenbei bil-

*) Bei Zugabe von Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und Natronlauge lassen sich minimale Spuren Formaldehyd durch Auftreten einer blauen Färbung nachweisen.

dende Furfurolhydrazon die Lösung gänzlich undurchsichtig machte. Trotzdem war keinerlei Reaktion wahrnehmbar.

Versuch 2.

Da möglicherweise die Salzsäure im Destillat hindernd oder verzögernd hätte wirken können, so wurde der Versuch unter Anwendung von 25 % H_2SO_4 an Stelle der Salzsäure wiederholt. Weder in den ersten, noch in den mittleren oder Schlußanteilen des neutralen Destillates war auch nur eine Spur von Formaldehyd nachzuweisen.

Versuch 3.

Gegen die beiden obigen Versuche könnte eingewendet werden, daß der Methylenaether in irgendeiner komplexen Form, vielleicht an Zellulose gebunden, sehr widerstandsfähig sein könnte, obwohl man dies für sehr unwahrscheinlich halten muß. Es wurde daher nach dem Beispiel von Cross und Bevan die Aufschließung unter Druck versucht. Nach den Angaben der beiden Autoren (J. Chem. Soc. L. 1897, 1001) sollen dabei die furfurolliefernden Substanzen größtenteils gelöst und vollständig hydrolisiert, teilweise auch bis zu Formaldehyd abgebaut werden:

„Under these conditions of hydrolysis and subsequent condensation, a series of products can be obtained, from the soluble carbohydrates to furfuraldehyde, on the one hand, accompanied on the other by formaldehyde and insoluble products resulting from their interaction".

20 g Spelzen wurden mit 125 ccm 1 % H_2SO_4 20 Minuten unter einem Druck von 3 Atm. gekocht und das Filtrat untersucht. Die Lösung zeigte deutlichen Geruch nach Furfurol, gab aber wiederum keine Formaldehydreaktion.

Es wurden auch mehrere blinde Versuche angestellt und zu der so erhaltenen Lösung wechselnde Mengen Formalin zugegeben, um die Empfindlichkeit der Reaktion zu erproben. Durch die Gegenwart der verhältnismäßig großen Menge Furfurol wird diese wohl etwas beeinträchtigt, doch waren noch 0,002 % Formaldehyd ($^1/_{50}$ Milligramm im ccm) deutlich erkennbar.

Aus diesen Versuchen ist mit Sicherheit zu entnehmen, daß keinerlei Methylenaether irgend welcher Art — auch

nicht in kleinen Mengen — in den untersuchten Spelzen vorhanden ist. Von einer quantitativen Bestimmung dieser Gruppe nach Tollens (l. c.) mußte daher abgesehen werden.

Versuche über die Extraktion der Pentosane.

Nach Brauns (Pharm. Weekblad 46, 326) sollen sich, wie schon oben erwähnt, die Pentosane von den Furfuroïden durch Kochen mit 2 % H_2SO_4 trennen lassen. Es war zwar ziemlich unwahrscheinlich, daß eine nur einstündige Kochdauer zur vollkommenen Extraktion der Pentosane genügen würde (vergl. Tollens Ber. 36, 3306); dieser Versuch wurde aber trotzdem wiederholt, um wenigstens einen Anhaltspunkt über die Menge der vorhandenen „Pentosane" und „Furfuroïde" im Sinne Brauns' zu gewinnen.

Versuch 4.

5 g Spelzen (4,6 Trockensubstanz) wurden mit 50 ccm 2 % Schwefelsäure eine Stunde schwach gekocht, dann heiß abfiltriert. Das Filtrat war bräunlich gelb und trübte sich beim Erkalten, offenbar durch Ausscheidung irgendwelcher Eiweißkörper. Bei Zugabe von Natronlauge löste sich die Trübung wieder unter intensiver Braunfärbung, um beim Zusatz von Säure wieder in Flocken auszufallen. Eine Pentosanbestimmung zeigte, daß insgesamt 1,257 g Pentosan in Lösung gegangen waren, d. i. 25,14 % bezogen auf lufttrockne Substanz oder 27,33 % bezogen auf wasserfreie Substanz. Bei der Fällung mit Phloroglucin war nichts auffälliges zu bemerken.

Der Rückstand wurde ebenfalls einer Pentosanbestimmung unterworfen und lieferte 0,2091 g Furfurol woraus sich 0,3736 g „Pentosan" berechnen würden,

d. i. 7,47 % der lufttrocknen =
oder 8,12 % der Trockensubstanz.

Auffällig war, daß die letzten Proben des Destillates mit Phloroglucin wohl eine orange Färbung zeigten, jedoch keinen Niederschlag mehr gaben. Dieselbe Erscheinung zeigte sich ein andermal bei einem Versuch in der zu technischen Filtrationen verwendeten reinen Zellulose ein geeignetes Rohmaterial für die Untersuchung der Furfuroïde zu finden. Anilinazetat gab auch noch in den letzten Proben der Fur-

furoldestillation eine schwache rötliche Reaktion; mit Phloroglucin färbte sich die Lösung orange, wieder ohne Auftreten irgendeiner Fällung.

Die Ursache dieser auffälligen Erscheinung ist jedenfalls in den von Fraps (Am. Chem. Journ. 25, 501) so benannten Furaloïden zu suchen, das sind in ihrer Natur unbekannte Begleitkörper des Furfurols, die offenbar aus Hexosenanhydriden entstehen und die gewichtsanalytische Furfurolbestimmung beeinflussen. Eine Trennung des Furfuroles von den Furaloïden durch nochmalige Destillation könnte jedoch bei der Zersetzlichkeit des Furfuroles vielleicht noch größere Fehler verursachen.

Bezüglich der Ausführung dieser und aller späteren Pentosanbestimmungen sind noch einige Bemerkungen notwendig. In Anwendung kam ausschließlich die Methode von Tollens-Kröber (J. f. Landw. 48, 357) d. h. die Fällung mit Phloroglucin. Unger (Inaug. Diss. München 1904) hält zwar die Barbitursäure zu diesem Zweck für geeigneter, allein die Methode ist m. W. noch nicht für alle Zwecke nachgeprüft; einer allgemeinen Anwendung dürfte auch der derzeitige hohe Preis der Barbitursäure hindernd im Wege stehen. Außerdem scheint sich der Einfluß der Hexosen und Hexosane in gleicher, wenn nicht stärkerer Weise, als bei der Phloroglucinmethode geltend zu machen, trotzdem reine Hexosane keine Fällung geben sollen.

Ein nicht zu vermeidender Nachteil der Tollens'schen Methode ist die durch die Destillation des zersetzlichen Furfuroles bedingte Ungenauigkeit. Wie schon früher teilweise bekannt und wie Unger durch genauere Zahlen belegt, wächst die Menge des zersetzten Furfuroles sowohl mit der Konzentration der Säure, als mit der Dauer ihrer Einwirkung. Letztere aber ist nicht nur von der Geschwindigkeit der Destillation, d. h. der Größe der Flamme und von der Natur der angewandten Substanz abhängig, sondern auch von der Menge der vorhandenen Pentosane. Wenn in zwei Bestimmungen nebeneinander z. B. 50 und 100 ccm derselben Lösung der Destillation unterworfen wurden, so war das Ende der Furfurolreaktion das einemal bei 400 ccm, das anderemal erst bei über 500 ccm Destillat zu erreichen. Die Kröberschen Werte aber sind bei einer Menge von 400 ccm 12% Salzsäure bestimmt; braucht man mehr Destillat, so wird

auch mehr Phloroglucid in Lösung gehen. Um diese Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden und vergleichbare Werte zu erhalten, wurden nie zu große Mengen pentosanhaltiger Lösungen verwendet, sodaß bei 400 ccm Destillat das Ende der Reaktion schon erreicht war. Die Größe der Flamme war so reguliert, daß in 12 Minuten je 30 ccm überdestillierten. Diese Einstellung der Teclubrenner wurde von einem Versuch zum anderen nie geändert, damit die Geschwindigkeit der Destillation stets dieselbe bleibe.

Die gefundene Menge Phloroglucid wurde stets auf Pentosan umgerechnet, denn eine Angabe der Ausbeute an Furfurol wie Unger (l. c.) vorschlägt und auch Cross und Bevan stets geben, schien mir wegen der Unsicherheit der Bestimmung der „Trockensubstanz" der Lösungen nicht angezeigt.

Aus obigem Versuch Nr. 4 ist jedoch noch nicht ohne weiteres zu erkennen, ob tatsächlich das Furfurol aus dem Rückstand einer anderen Substanz entstammt, als das Furfurol aus der Lösung. Auch war nicht zu ersehen, ob auf die angegebene Weise wirklich eine genaue Trennung der vermutlich verschiedenen Substanzen zu erreichen sei. Es wurde daher eine Reihe von Versuchen angestellt, ob nicht durch fortgesetzte Extraktion mit verdünnten Säuren ein Punkt erreicht werden könnte, wo praktisch soviel wie keine Pentosane mehr in Lösung gehen, wo also eine etwa zurückbleibende furfurolgebende Substanz eine andere Konstitution besitzen müßte, als die gewöhnliche Pentosane, d. h. Furfuroïd im Sinne Brauns' wäre.

Erste Extraktion.

5 g der lufttrocknen Spelzen (4,6 g Trockensubstanz) wurden mit 70 ccm 2% Schwefelsäure 1 Stunde lebhaft gekocht und durch ein gewogenes Filter heiß filtriert.

Rückstand:

Der Rückstand wurde heiß bestens ausgewaschen und bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet; er wog noch 2,4198 g, d. h. von angewandten 4,60 g sind

unlöslich geblieben: 2,42 g

und in Lösung gegangen: 2,18 g.

Lösung:
Trockensubstanz.

Das Filtrat wurde auf 250 ccm aufgefüllt und je 50 ccm mit Barium- und mit Bleikarbonat neutralisiert, abfiltriert und auf dem Wasserbad eingedampft. Sie ergaben 0,4713, bezw. 0,4672 g Trockensubstanz, entsprechend 2,36 und 2,34 g im gesamten Filtrate. Bei dem Versuch, bis zur Gewichtskonstanz bei 100° zu trocknen, trat eine allmählige Gewichtsverminderung ein — schließlich 12 % — offenbar infolge einer Zersetzung des Zuckers. Die gummiartige Masse hatte Blasen getrieben und sich stets dunkler gefärbt, gleichzeitig war deutlicher Karamelgeruch zu bemerken. Annähernd richtig dürften daher nur die Werte sein, die dem ersten Abdampfen am Wasserbad entsprechen. Als weitere Fehlerquelle kommt noch hinzu, daß sicher auch lösliche organische Barium- und Bleisalze mitgewogen wurden. Wenn 2,35 g gewogen und nur 2,18 g als in Lösung gegangen berechnet wurden, so ist diese Differenz sicher nicht allein einer Hydrolyse zuzuschreiben.

Reduzierende Substanz:

Diese wurde als Dextrose bestimmt und berechnet, da ja nach Weiser (Landwirtschaftl. Versuchsst. 58, 219) das Reduktionsvermögen von Arabinose und Xylose sich nicht wesentlich von dem der Dextrose unterscheidet.*) Es wurde gefunden, daß im gesamten Filtrate 1,336 g reduzierende Substanz vorhanden sind.

Pentosanbestimmung:

Eine Pentosanbestimmung aus 50 ccm der Lösung ergab 0,2871 g gemischtes Phloroglucid (Methylphloroglucid wurde nicht gesondert bestimmt), entsprechend 1,2895 g „Pentosan" in der Lösung.

Die geringe Differenz zwischen reduzierender Substanz 1,34 und Pentosan 1,29 deutet auf das Vorhandensein von nur sehr wenig Glucose, vorausgesetzt, daß die Pentosane größtenteils zu Monosacchariden abgebaut sind, was durch spätere Versuche bestätigt wurde.

*) Es steht dies freilich im Widerspruch mit den schon früher erwähnten Angaben von Cross und Bevan (J. Chem. Soc. 69, 804).

Zweite Extraktion.

2,4061 g Rückstand des vorigen Versuches wurden wiederum in gleicher Weise mit 70 ccm 2% H_2SO_4 gekocht.

Rückstand:

2,2401 g, es sind demgemäß
0,166 g in Lösung gegangen.

Lösung:

Trockensubstanz:

Wurde wegen der Ungenauigkeit der Methode nicht wieder bestimmt.

Reduzierende Substanz: 0,105 g im gesamten Filtrat
Pentosan: 0,108 g „ „ „

Es wurde auch ein Gärungsversuch angestellt, indem 50 ccm der neutralisierten Lösung auf 10 ccm eingedampft und mit einem erbsengroßen Stück Hefe versetzt wurde. Keine Spur einer Kohlensäureentwicklung war innerhalb 24 Stunden zu bemerken. Ein blinder Versuch mit einem kleinen Dextrosezusatz zeigte, daß die Hefe gärkräftig und auch keine gärungshindernden Substanzen vorhanden waren.

Aus der Uebereinstimmung der Werte für reduzierende Substanzen und Pentosen, sowie aus dem Nichtauftreten einer Gärung, ist zu ersehen, daß keine Dextrose mehr in Lösung gegangen ist; die reduzierenden Kohlehydrate scheinen sämtlich Pentosen zu sein.

Dritte Extraktion.

Verwendet 2,2292 g Rückstand der 2. Extraktion. Nach der 3. Extraktion Rückstand 2,1188 g
in Lösung gegangen daher 0,1104
davon: reduzierende Substanz 0,042
Pentosan 0,032
berechnet als Arabinose 0,040

Vierte Extraktion.

Verwendet wurde 2,1015 g Rückstand der 3. Extraktion. Nach dem Versuch:

Rückstand	2,0154 g
daher in Lösung gegangen	0,0861
Reduzierende Substanz	0,032
Pentosan	0,027
berechnet als Arabinose	0,032

Zusammenstellung.

Extraktion	In Lösung gegangen	Reduz. Subst. als Dextr. ber.	Pentosan	berechnet als Arabinose
1.	2,35	1,336	1,28	1,60
2.	0,166	0,105	0,108	0,134
3.	0,110	0,042	0,032	0,040
4.	0,086	0,032	0,027	0,032

Wenn man die Summe der bei den nacheinander folgenden Extraktionen erhaltenen Pentosanwerte (1,457 g) mit den Resultaten von Versuch 4 (1,257 + 0,374 = 1,631 g) vergleicht, so bleibt die nicht unbedeutende Differenz von 0,174 g, — ein Zeichen, daß noch immer ein beträchtlicher Teil unaufgeschlossen blieb.

In der ersten und in der zweiten Stunde geht die Hauptmenge aller furfurolliefernden Substanz in Lösung, es sind die leicht hydrolisierbaren Pentosane. Diese Benennung erscheint um so sicherer, da sie keine Spur eines höheren Reduktionsvermögens zeigt, wie es nach Cross und Bevan für die hydrolisierten Furfuroïde charakteristisch sein soll. Eine genauere Untersuchung erlaubte späterhin die Benennung als Arabinose, bezw. Metaraban. Es steht dies in Uebereinstimmung mit Untersuchungen von Steiger und Schulze (Ber. 23, 3110 und Ber. 24, 2278) die nach Extraktion mit 3 % H_2SO_4 aus Weizen und Roggenkleie Arabinose darstellen konnten.

In der dritten und vierten Stunde ist die Hydrolyse sehr gering und auffälligerweise fast konstant, sodaß es recht zweifelhaft erscheint, ob man die jetzt in Lösung gegangene Substanz als identisch mit jener ersteren betrachten soll. Der nicht unbeträchtliche Rest endlich, der sich einer Hydrolyse noch immer entzogen hat, muß offensichtlich in anderer Form oder anderer Bindung als die leichter hydrolisierbaren Pentosane vorliegen, es sind unzweifelhaft die Furfuroïde im

Sinne Brauns'. Durch obige Versuche ist demgemäß nachgewiesen, daß eine annähernde Trennung in leicht und schwer hydrolisierbare furfurolliefernde Substanz sehr wohl möglich ist, entsprechend der verschiedenen Beständigkeit gegen verdünnte Säuren. Sehr leicht angreifbar: Pentosane; schwer, aber doch nicht ganz unangreifbar: (vergl. 3. und 4. Stunde) die Brauns'schen Furfuroïde.

Durch diese Trennung ergab sich erst die Möglichkeit, zwei offensichtlich verschiedene Muttersubstanzen in den Produkten ihrer Hydrolyse genauer und einwandfrei zu untersuchen. Cross und Bevan hatten dagegen — abgesehen von jenen wenigen Fällen, wo sie eine angeblich pentosanfreie Rohfaser verwendeten, — stets ein Gemisch in Händen, dessen Zusammensetzung sie nie untersuchten, da sie offenbar von der Einheitlichkeit der in der Lösung vorhandenen Körper überzeugt waren. Diese Körper, oder besser gesagt, dieses Gemisch, belegten sie mit dem Namen Furfuroïde. Da aber unzweifelhaft aus den Biertrebern (J. Ch. Soc. 69, 804) ein großer Teil der echten Pentosane in Lösung gegangen sein mußte, so konnte unter Umständen deren Untersuchung von den Eigenschaften der vermuteten nicht pentoseanhydridartigen, furfurolliefernden Substanz (Furfuroïde im Sinne Brauns') ein ganz falsches Bild liefern.

Hauptversuche.

Um größere Mengen für die Untersuchung vor allem der Rückstände zu gewinnen, wurden die Extraktionen mit 2% H_2SO_4 in ähnlicher Weise in größerem Maßstabe wiederholt.

Erste Extraktion.

100 g Spelzen wurden in 2 Teile getrennt, mit 1400 ccm 2 H_2SO_4 zwei Stunden gekocht und das Filtrat auf 300 ccm verdünnt.

10 ccm obiger Lösung ergaben als Mittelwert zweier Versuche 0,1093 g gemischtes Phloroglucid. Umgerechnet auf 5 g angewandte Substanz, gibt das 1,406 g Pentosan, die mit der Summe der ersten und zweiten Extraktion der Vorversuche (1,29 – 0,108 = 1,398) sehr gut übereinstimmen. Für die genaue Untersuchung war es aber auch notwendig, die Werte der Methyl- und der reinen Pentosen zu kennen und

wurde daher nach der Methode von Tollens (J. f. Landw. 53, 13; Zeitschr. f. analyt. Ch. 48, 165) das Phloroglucid der Methylpentosen mit Alkohol gelöst.

Methylphloroglucid: 0,0053 g
Reines Phloroglucid: 0,0950 g

Dies entspricht:

	in 10 ccm	in den 3000 der Lösung = aus 100 g Spelzen
Rein Pentosan	0,0891	26,73
Rein Pentose	0,1012	30,36
Arabinose	0,1106	33,18
Methylpentose	0,0165	4,95

Die Methylpentose wurde dabei nach Willy Mayer (Inaug. Diss. Göttingen 1906) als Mittel der Werte für Fukose und Rhamnose gerechnet.

Reduktion.

Da vorauszusehen war, daß die in der Lösung vorhandenen Kohlehydrate schwerlich alle bis zu den Monosacchariden abgebaut sein können, so wurde auch das Reduktionsvermögen in der direkten Lösung und nach Kochen mit 3,67 % Schwefelsäure während verschiedener Zeiten bestimmt. Die eingetretene vollständige Hydrolyse mußte sich durch ein Maximum der Reduktionskraft kundtun. Freilich konnte die Aufgabe durch die Anwesenheit verschiedener Zucker wesentlich kompliziert werden.

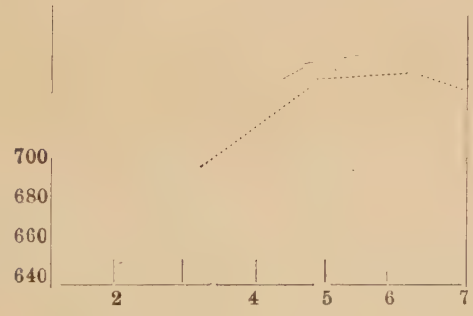
Mit 3,67 % H_2SO_4 erhitzt:	Reduzierende Subst., ber. als Dextrose in 100 ccm	in 3000
0 Stunden	1,213 g	36,39 g
2 „	1,272 g	38,16 g
3 „	1,277 g	38,31 g
4 „	1,284 g	38,52 g
5 „	1,277 g	38,31 g

Bei diesen mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Ver-

suchen ergibt sich aus der geringen Differenz der Werte nach 3, 4 und 5 Stunden, daß wahrscheinlich diese Unterschiede durch einen Zucker verursacht sind, der in seiner Menge gegenüber den anderen sehr zurücktritt, möglicherweise also durch Dextrose. Dieses Optimum von 4 Stunden, vermehrt um die 2 h, während denen die Lösung schon gekocht hatte, stimmt nämlich auffällig überein mit den Resultaten, die ich bei anderer Gelegenheit bei der Inversion von Stärke erhielt.

20 g Stärke (lufttrocken) wurden mit je 200 ccm 3,67 % Schwefelsäure im Wasserbad gekocht. Die Konzentration von 3,67 % wurde gewählt, um Vergleichswerte mit 2 % Salzsäure bekommen zu können; nach ihrem elektrischen Leitungsvermögen sollten sie einander vollkommen in ihrer invertierenden Kraft entsprechen. Nach dem verschiedenen Reduktionsvermögen wurde dann der Wert für „Stärke" nach den Wein'schen Tabellen berechnet und ergab die folgenden Zahlen:

Erhitzen von	berechnet als % Stärke	
2 h	74,25	72,78
4 h	76,60	76,32
5 h	77,83	76,60
6 h	78,50	77,04
7 h	76,30	76,60



In der dritten Spalte wurden zum Vergleich die verdoppelten Werte aus der letzten Spalte der letzten Tabelle eingestellt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Reihen wird erst recht auffällig, wenn man sich die entsprechende Kurve konstruiert. Die hydrolisierte Stärke (Dextrose) zeigt einen stetigen Verlauf der Linie. Anders mit den Zahlen der hydrolisierten Pentosane. Zwischen dem Zeitraum von 4 bis 7 Stunden ist der Verlauf analog dem der Dextrose, nur naturgemäß entsprechend einem geringen Gehalt viel flacher. Der Wert bei 2 h liegt aber viel tiefer als es der Dextrose entspricht. Es macht ganz den Eindruck, als ob hier die in Lösung gegangenen Pentosane noch nicht vollständig zu Monosen abgebaut waren, demgemäß dieser Teil der Kurve im wesentlichen

durch Pentosane bestimmt wurde. Man kann sich vorstellen, daß die Pentosane in einem teilweise hydrolisierten Zustande in Lösung gingen, die Hydrolyse aber erst nach 3 oder 4 Stunden vollständig erfolgt war. (Vergl. hiezu die Erfahrungen über unvollständige Hydrolyse die Cross und Bevan bei der Aufschließung mit starker H_2SO_4 machten J. Ch. Soc. 69, 807). Es wären diese bis jetzt noch gänzlich unerforschten Zwischenprodukte am ehesten mit der Stellung der Dextrine zwischen Dextrose und Stärke zu vergleichen. Der zweite Teil dieser Kurve scheint, wie schon erwähnt, durch Dextrose bedingt zu sein, denn es ist nichts davon bekannt und sprechen auch später zu beschreibende Versuche dagegen, daß die Pentosen unter obigen Umständen, d. i. bei niederer Säurekonzentration Reversionsprodukte liefern können. Es wäre wünschenswert, wenn die Hydrolyse der Pentosane bis zu ihren Endgliedern, den Monosen, einer genauen Untersuchung unterzogen würde, denn obige Versuche können wohl auf Zwischenprodukte hindeuten, ein ganz sicherer Nachweis jedoch kann durch derartige indirekte Untersuchungen nicht erbracht werden.

Osazon:

200 ccm der Lösung wurden mit $BaCO_3$ neutralisiert, mit 7 ccm Phenylhydrazin, 15 ccm Essigsäure und etwas Natriumacetat zwei Stunden lang gekocht. Die Lösung war trüb und hatte eine reichliche Menge Osazon in öliger Form abgeschieden. Beim Erkalten schied sich wieder hellgelbes Osazon in ganz charakteristischer gallertartiger Form aus. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, sinterte es bei 155 –156° und schmolz bei 158° (rasch erhitzt). Das ölig abgeschiedene Osazon in gleicher Weise umkrystallisiert, sinterte bei 154—155°, schmolz bei 156—158° und zeigte auch sonst dieselben Eigenschaften der Löslichkeit und des Ausfallens in gelatinösen Flocken schon bei geringer Temperaturerniedrigung. Die Farbe war stets ein sehr helles Chromgelb, fast Zitrongelb. Versuche durch mehr oder minder große Löslichkeit verschiedene Fraktionen zu erzielen, waren vergeblich; das Osazon zeigte stets denselben Schmelzpunkt, scheint also vollkommen einheitlich zu sein. Wurde schon aus den Eigenschaften vermutet, daß es Arabinosazon

sei, so wird es zur Gewißheit durch das optische Verhalten. 0,05 g Osazon in 10 ccm Pyridin-Alkohol gelöst, (eine konzentriertere Lösung konnte nicht verwendet werden) zeigte in einem Laurent'schen Polarisationsapparat im 1 dm Rohr eine Rechtsdrehung von 19 Minuten (Arabinose theoretisch 17,5', Xylose linksdrehend). Diese kleine Differenz liegt sicher innerhalb der Ablesungsfehlergrenze des Apparates. Das Auftreten von Dextrosazon bei der Darstellung des Osazones konnte nicht sicher beobachtet werden. Bestätigt wird dadurch die schon früher geäußerte Vermutung, daß die Menge der Dextrose im Verhältnis zur Pentose (Arabinose) sehr klein ist.

1. Vergärungsversuch der Pentose.

100 ccm der Lösung in derselben Weise behandelt, (150 ccm) und mit 3 g gut gewaschener frischer Hefe versetzt, dann 15 h bei 25° stehen gelassen, filtriert, auf 250 ccm aufgefüllt und eine Pentosanbestimmung mit 25 ccm ausgeführt.

Gemischtes Phloroglucid: 0,1006 g.

Dieselbe Menge unvergorener Lösung ergab früher: 0,1003 g.

2. Vergärungsversuch.

100 ccm der Lösung mittels $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert unter Zusatz von 35 ccm Hayduck'scher Nährlösung.

Gemischtes Phloroglucid: 0,0990 g.

Es braucht dies jedoch keine wirkliche Abnahme zu sein, sondern dürfte eher ihre Erklärung in der weiten Fehlergrenze der üblichen Pentosanbestimmungen durch Destillation finden. Zum mindesten zeigt der erste Versuch, daß die in der Lösung vorhandenen Pentosen bei kurzer Dauer der Gärung unangegriffen bleiben.

Zweite Extraktion.

Der von der ersten Behandlung verbliebene Rückstand wurde abermals mit 1400 ccm 2% H_2SO_4 2 h gekocht, das Filtrat wieder auf 3000 ccm verdünnt.

Pentosanbestimmung:

50 ccm der Lösung gaben im Mittel zweier Versuche 0,0180 g gemischtes Phloroglucid, davon 0,0050 g Methylphloroglucid. Ersterer Wert entspricht 0,057 g Pentosan, eine Zahl die wieder gut mit der 3. und 4. Extraktion der Vorversuche (0,032 + 0,027 = 0,059) übereinstimmt. Genauer, d. i. als reines Pentosan und Methylpentose berechnet, ergeben sich die folgenden Werte, die wegen der kleinen Menge der Niederschläge leider eine hohe Fehlergrenze in sich schließen. Insbesondere sind die berechneten Werte für Methylpentose sicher viel zu hoch, wie gegen Schluß der vorliegenden Arbeit näher ausgeführt werden soll.

	In 100 ccm Lösung	In 3000 ccm Lösung
Reines Pentosan	0,0264	0,792
Reine Pentose	0,0292	0,876
Arabinose	0,0326	0,978
Methylpentose	0,0318	0,954
Reduzierende Substanz berechnet als Dextrose	0,0492	1,476

Untersuchung der von leichthydrolisierbaren Pentosanen befreiten Spelzen.

Der Rückstand obiger zwei Extraktionen wurde erst an der Luft, dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und mochte noch etwa 5 bis 10 % Wasser enthalten.

„Pentosan“bestimmung:

1 g dieser Spelzen wurde auf die gewöhnliche Weise untersucht und gab 0,0866 g gemischtes Phloroglucid

davon 0,0112 g Methyl- und
0,0754 g reines Phloroglucid,

entsprechend 0,0258 Methyl- und
0,0717 reines Pentosan.

Hydrolyse bei 2 Atm.

Nach Cross und Bevan (l. c.) besteht die beste Methode der Trennung der Furfuroïde von den Hexosanen in der Behandlung mit 1 % Schwefelsäure unter Druck. 10 g der Spelzen wurden daher mit 120 ccm 1 % H_2SO_4 20 Minuten bei einer Temperatur von 130 bis 135° (2 Atm.) gekocht, heiß abfiltriert und auf 300 ccm aufgefüllt. Die Lösung zeigte deutlichen Geruch nach Furfurol. 30 ccm — entsprechend dem Extrakt aus 1 g zur Pentosanbestimmung verwendet

gaben 0,0076 Methyl-
und 0,0368 reines Phloroglucid
entsprechend 0,0426 g reiner Pentose
und 0,0213 g Methylpentose.

Auf Reduktionswert untersucht, enthielt der Extrakt aus 1 g 0,0596 g reduzierende Substanz, ein Wert, der mit der Summe aus reiner und Methylpentose (0,0639) noch genügend übereinstimmt, insbesondere unter Berücksichtigung der sicher zu hohen Methylpentosezahl.

Vergärungsversuch.

90 ccm der Lösung, neutralisiert, mit $BaCO_3$, eingedampft auf 50 ccm, mit 1 g Hefe 15 Stunden bei 25° gehalten, filtriert, auf 150 aufgefüllt und 50 ccm zur Pentosanbestimmung verwendet.

Erhalten: 0,0390 g gemischtes Phloroglucid
statt 0,0440 g in der unvergorenen Lösung.

Nach einer Woche wurde der nicht sterilisierte Saft abermals untersucht und gab nur mehr

0,0309 g gemischtes Phloroglucid.

Bei der geringen Menge der angewandten Substanz sind diese Versuche nicht einwandfrei, es kann sehr wohl eine Assimilation durch die Hefe stattgefunden haben. Für diese Annahme spricht auch der weitere Verlust an Zucker im filtrierten, doch nicht sterilisierten Saft. Irgend eine Entwicklung von CO_2 war nicht zu bemerken.

Die von den leicht hydrolisierbaren Pentosanen befreiten Spelzen enthalten 9,77 % furfurolliefernde Substanz, berechnet als 7,19 % Rein- und 2,58 % Methylpentosane und davon gehen durch Kochen mit 1 % H_2SO_4 bei 130 bis 135° 6,39 % Pentosan d. h. knapp zwei Drittel in Lösung.

Hydrolyse bei 3 Atm.

12½ g Rückstand mit 150 ccm 1 % H_2SO_4 20 Minuten bei 3 Atm. gekocht, auf 500 ccm aufgefüllt. Die Lösung zeigte wieder Furfurolgeruch.

„Pentosan"-bestimmung.

40 ccm der Lösung gaben	0,0452 g	gemischtes Phloroglucid
davon	0,0034 g	Methyl-
und	0,0418 g	reines Phloroglucid.
Dies entspricht	0,0420 g	Pentosan
und	0,0103 g	Methylpentosan
oder	0,0477 g	Pentose
und	0,0124 g	Methylpentose
Umger. auf 1 g Rückst.:	0,0486 g	Pentose
	0,0127 g	Methylpentose

Reduktion:

ergab 0,1465 g reduzierende Substanz (berechnet als Dextrose) in 100 ccm der Lösung, das entspricht 0,0598 g aus 1 g angewandter Substanz, ein Wert, der wieder genügend mit der Summe der Pentosen übereinstimmt, vorausgesetzt natürlich, daß die Hydrolyse vollkommen sei. Um dies näher zu untersuchen, wurden Saftproben mit 2 % Schwefelsäure im Wasserbad gekocht und das Reduktionsvermögen (berechnet als Dextrose) bestimmt

0 h	0,1465 g reduz. Substanz in 100 ccm
1 h	0,147 g
2 h	0,146 g
3 h	0,147 g

Die in der Lösung vorhandenen „Furfuroïde" sind also unzweifelhaft schon vollständig zu Monosen abgebaut. Auffällig ist, daß keine Andeutung einer Reversion zu ersehen ist; Dextrose würde sicher eine wesentliche Abnahme der Reduktionskraft gezeigt haben (vergl. die Versuche mit Stärke und Schwefelsäure). Da dies möglicherweise eine besondere Eigenschaft der Pentosen sein könnte, so wurde ein Kontrollversuch mit reiner Arabinose angestellt.

Ohne Kochen gaben 25 ccm einer annähernd 0,3 % Lösung im Mittel 0,0803 g gewogenes CuO. Dieselbe Menge, vorher jedoch 6 Stunden mit 2 % H_2SO_4 gekocht gab genau denselben Wert: 0,0803 g CuO. Sogar 6stündiges Erhitzen

vermochte in dieser verdünnten Arabinoselösung keine Abnahme der Reduktionskraft zu erzeugen, demgemäß wahrscheinlich auch keine Reversion. Selbstverständlich ist damit noch nicht die Unmöglichkeit auch für höhere Konzentration und stärkere Säure bewiesen, zum mindesten aber bei niedrigen Konzentrationen offenbart sich hier ein bedeutender, vielleicht wesentlicher Unterschied gegenüber den Hexosen, speziell der Dextrose.*)

Vergleichende Versuche über Lösungen bei verschiedenem Druck.

Inzwischen war auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, eine neue Menge der von den leichthydrolisierbaren Pentosanen befreiten Spelzen hergestellt worden und sollten diese bei verschiedenem Drucke aufgeschlossen werden. Es wurden jedesmal 7 g der Spelzen (6,288 g Trockensubstanz) mit 70 ccm 1 % H_2SO_4 bei einem Druck von 1, 2, 3 und 4 Atm. erhitzt — stets unter Kontrolle des Thermometers, — 20 Minuten bei der erreichten Temperatur gehalten, dann abkühlen gelassen und durch ein gewogenes Filter filtriert. Der Rückstand wurde stets zur Konstanz getrocknet und ergab deshalb die Differenz von der angewandten Trockensubstanz die Menge der aufgeschlossenen Körper. Die direkte Bestimmung der Trockensubstanz litt wiederum unter der Ungenauigkeit, verursacht durch Zersetzungen beim Trocknen am Wasserbad. Auf die nicht unbeträchtlichen Mengen von löslichen Bariumsalzen organischer Säuren konnte aus den hohen Aschenwerten der mit $BaCO_3$ neutralisierten Säfte geschlossen werden. Durch Abzug der tatsächlichen Aschenwerte (der nicht neutralisierten Säfte) konnte das Bariumkarbonat, das aus den löslichen Salzen stammt, leicht bestimmt werden. Auf Bariumoxyd umgerechnet und als solches von den direkt bestimmten Werten für Trockensubstanz

*) Bei einem anderen Versuch, da eine 10 % Lösung ziemlich unreiner Arabinose mit 7,5% Schwefelsäure 6 Stunden gekocht wurde, zeigte sich wohl eine Abnahme der Reduktionskraft entsprechend 0,1203 g CuO statt 0,1282 g. Da aber gleichzeitig eine intensive Braunfärbung des Saftes erfolgte, also eine Zersetzung, so entbehrt dieser Versuch jeglicher Beweiskraft für oder gegen die Annahme einer Reversion.

abgezogen, ergab andererseits den wahren Wert der Trockensubstanz, welches Resultat freilich mit dem mehrmals erwähnten Fehler der langsamen Zersetzung beim Trocknen behaftet ist.

Zwecks Bestimmung der Reduktionskraft wurden die Säfte, um in allen vier Fällen ja sicher vollkommen invertierten Zucker zu haben noch 4½ Stunden mit 2 % Schwefelsäure gekocht. Nach dem Resultat der früheren Versuche war dadurch eine Abnahme der Reduktionskraft nicht zu befürchten. Endlich wurde auch noch der Wert für Pentosen und Methylpentosen sowie das Verhältnis des Zuckers (reduzierende Substanz) zur Menge der berechneten Trockensubstanz bestimmt. Die Resultate wurden in der nachfolgenden Tabelle vereinigt:

Druck in Atmosphaeren	1	2	3	4
Angewandt (Trockensubst)	6,288 g	6,288 g	6,288 g	6,288 g
Rückstand	6,1312	5,8282	5,5379	5,4204
Demgemäss aufgeschlossen	0,157	0,460	0,750	0,868
Lösung: Trockensubst. direkt:	0,158	0,502	0,839	0,910
Daraus Asche	0,072	0,151	0,200	0,130
Wirklicher Aschenwert	0,021	0 029	0,042	0,040
Demgemäss in d. Asche aus d. Trockensubst. best $BaCo_3$	0,051	0,122	0,158	0,090
umgerechnet auf BaO	0,040	0,095	0,123	0,070
Trockensubst. nach Abzug dieses BaO Wertes	0,118	0,407	0,716	0,840
Pentosan	0,0605	0,244	0,348	0,375
Methylpentosan (berechnet)	0,0655	0,0655	0,0845	0,1015
Pentose	0,0685	0,277	0,395	0,426
Arabinose	0,0755	0,3025	0,4315	0,4655
Methylpentose (ber.)	0,0785	0,0785	0,100	0,1205
Summe Arab + Methylpentose	0,1540	0 3810	0,5315	0,5860
Reduzierende Subst	0,1155	0,3525	0,551	0,614
Gehalt der Trockens. an reduz. S	73,57%	76,63%	73,45%	70,75%

Auffallend hoch ist der Gehalt der Säfte an löslichen Bariumsalzen, wie aus den Werten für $BaCO_3$ in der Asche zu ersehen ist. Ob der niedrige Wert in der vierten Reihe (4 Atm.) rein zufällig ist, oder durch irgendeine Einwirkung der höheren Temperatur auf die freien Säuren zu erklären ist, dies zu entscheiden ist mir mangels weiterer Versuche unmöglich. Ebenso muß die Frage offen bleiben, über die Entstehung dieser Säuren; über ihre Zusammensetzung haben ja die Untersuchungen von Cross und Bevan (J. Inst. Brew. 1897, 2) schon einiges Licht verbreitet.

Die Methylpentosen (bezw. -Pentosane) wurden wie früher als Mittel der Werte für Rhamnose und Fukose (bezw. deren Anhydride) berechnet. Leider sind aber die Formeln, die zu deren Berechnung dienen, für so kleine Mengen, wie sie bei diesen Untersuchungen in Betracht kamen, ganz ungenau und jedenfalls viel zu hoch. Noch fehlen ja Methoden zur Bestimmung so geringer Mengen gänzlich, außerdem fehlt jeder Anhaltspunkt dafür, in welchem Verhältnis Fukose, Rhamnose oder vielleicht gar noch andere Methylpentosen in den Spelzen zu einander stehen. Je geringer die Mengen des Methylphloroglucids sind, um so unwahrscheinlicher werden die berechneten Zahlen, sodaß in obenstehender Tabelle in den beiden ersten Reihen die entsprechenden Zahlen sicher um ein mehrfaches zu hoch sind. Bei allen Untersuchungen der von den leicht hydrolisierbaren Pentosanen befreiten Spelzen war das Verhältnis der Pentosen zu den Methylpentosen, als Phloroglucid gewogen, annähernd konstant 10:1, nach den entsprechenden Formeln umgerechnet, erscheint die Menge der Methylpentosen teilweise sogar größer als die der Pentosen! Bei größeren Mengen von Niederschlägen mag diese Methode ausreichen, obwohl auch hier selten zwei Werte gut übereinstimmen; bei kleineren Mengen versagt sie auch schon dadurch, daß stets ganz geringe Mengen des reinen Phloroglucids oder von dessen Oxydationsprodukten im Alkohol löslich zu sein scheinen. Ganz geringe Fehler hier aber erhöhen den Wert für Methylpentosen sprunghaft. Ganz von der Bestimmung der Methylpentosen abzusehen war aber auch nicht angängig, weil sonst für „Pentosan“ und „Pentose“ zu niedrige Werte erhalten werden, da ja Fukose und Rhamnose nur etwa die Hälfte an Methylfurfurol liefern, als jene an Furfurol.

Die anderen Werte der Tabelle sind alle in einwandfreier Weise bestimmt und lassen eine Reihe von Eigentümlichkeiten erkennen. Mit steigendem Druck wird die Menge der gelösten Substanz größer, wachsen auch die direkt bestimmten Werte für Trockensubstanz, Pentosan und reduzierende Substanz und zwar annähernd im selben Verhältnis. Die geringen Differenzen zwischen der tatsächlich bestimmten (bariumfreien) Trockensubstanz und der berechneten in Lösung gegangenen Menge sind durch die Zersetzung beim Trocknen einerseits, durch die Bildung von freiem Furfurol (Kondensation) andererseits, leicht zu erklären. Immerhin halten sie sich in mäßigen Grenzen.

Was das Reduktionsvermögen anbetrifft, so muß man von der ersten und zweiten Kolonne ganz absehen, wegen der schon erwähnten zu hohen Zahlen für Methylpentosen. Weiters ist auch zu berücksichtigen, daß das Reduktionsvermögen dieser Methylpentosen nur unvollständig bekannt ist. Die Uebereinstimmung der Werte für „reduzierende Substanz" und der Summe von Arabinose + Methylpentose, kann daher nur eine unvollkommene sein. Auf jeden Fall aber ist von einem besonders hohen Reduktionsvermögen dieser Körper nichts zu erkennen, denn der höchste Wert des Verhältnisses von reduzierender Substanz zur Summe dieser Arabinose + Methylpentose ist wie 104,8 zu 100. Cross und Bevan (J. Chem. Soc. 71, 1001) berechnen dagegen das Reduktionsvermögen im Verhältnis zur gesamten (!) Trockensubstanz und finden Werte bis 148 (durchschnittlich 120 bis 130).

Vergärungsversuch.

Die verschiedenen „Furfuroïd"haltigen Säfte wurden, da sie sich in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich unterschieden, vereinigt und auf einen Gehalt von ungefähr 2 % reduzierender Substanz konzentriert. 100 ccm dieser Lösung wurden mit 3 g mehrmals bestens gewaschener frischer Hefe zur Gärung angesetzt und etwa 18 h bei 25° gehalten, schließlich filtriert und auf 500 ccm verdünnt. Irgend eine Kohlensäureentwicklung war nicht zu bemerken und der nach dem Versuch gefundene Alkohol betrug nur 0,022 Gew. %, einer so kleinen Menge vergorenen Zuckers entsprechend, die mög-

licherweise auch mit der Hefe eingebracht worden sein konnte. Eine Pentosanbestimmung mit 50 ccm des verdünnten Saftes ergab: 0,0850 und 0,0818 g im Mittel 0,0834 g gemischtes Phloroglucid.

Die Kontrolle mit der unvergorenen Lösung ergab aus der gleichen Menge 0,0858 und 0,0832 g, im Mittel 0,0845 g.

Es scheint also tatsächlich nichts oder nur minimal wenig vergoren worden zu sein. Der geringen Alkoholmenge entsprechend können daher auch keine oder nur ganz geringe Mengen von Hexosen in der Lösung vorhanden gewesen sein.

Farbenreaktion.

Die bekannte Farbenreaktion auf Pentosen mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung erfolgte mit den auf 2% konzentrierten Säften in genau der gleichen Weise, wie bei einer zur Kontrolle bereiteten 2% Arabinoselösung.

Osazon.

Der Rest der konzentrierten Säfte wurde endlich zur Darstellung des Phenylosazones verwendet, in derselben Weise, wie dies schon früher beschrieben wurde. Wieder hatte sich eine reichliche Menge in der Hitze ausgeschieden, während der Rest beim Erkalten ausfiel. Der erstere Teil bestand aus einer durch Verunreinigungen dicht verfilzten Masse von nadelförmigen Krystallen von 0,5 bis 1 mm Länge. In heißem Wasser löslich, fiel das Osazon in derselben Weise wieder aus, wie auch der Rest aus dem Filtrate, in genau denselben gallertartigen Flocken wie früher das Arabinosazon. Im ganzen Verhalten der Löslichkeit, des Ausfallens und der Farbe zeigte sich auch dieses Osazon als identisch mit jenem ersteren aus den leicht hydrolisierbaren Pentosanen. Sintern trat bei 153 bis 155° ein, Schmelzen bei 156 bis 158°.

Ein zur Kontrolle hergestelltes Osazon aus reinster Arabinose zeigte genau dieselben Eigenschaften, dieselbe Temperatur des Sinterns bei 154°, denselben Schmelzpunkt von 156 bis 159°.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel mehr, daß das erhaltene Osazon Arabinosazon ist, demgemäß die schwer und die leicht hydrolisierbare „furfurolliefernde Substanz“,

die Pentosane und Furfuroïde im Sinne Brauns' bei der Hydrolyse dieselbe Monose liefern, nämlich Arabinose.

Jene in Nadeln krystallisierte Menge Osazon ließ, trotzdem sie mit einer harzigen Masse stark verunreinigt war, doch sehr deutlich den Schmelzpunkt von 159° erkennen, da diese Verunreinigung zufällig höheren Schmelzpunkt zu besitzen schien. Diese Krystallmasse ließ sich nach dem Lösen in heißem Wasser nicht wieder in derselben Form gewinnen, sondern gab regelmäßig nur die gelatinöse Form, die unter dem Mikroskop auch bei 1000facher Vergrößerung noch keinerlei krystalline Eigenschaften zeigte. Die Bedingungen, unter denen diese wohlkrystallisierende Form des Arabinosazones entsteht, sind mir unbekannt und abgesehen von winzigen Krystallnadeln, die sich einmal auf einem Objektträger aus einer mit Natriumacetat versetzten Lösung jener ersten Krystalle zurückbildeten, habe ich sie auch kein zweites Mal mehr gesehen. Versuche, aus diesen Osazonen höher oder tiefer schmelzende Anteile durch Fraktionierung zu isolieren, hatten wiederum keinen Erfolg.

Von all den Merkmalen, die die Furfuroïde nach Cross und Bevan von den Pentosen unterscheiden sollen, nämlich:

1. spezifische Farbenreaktionen, besonders mit Phloroglucin.
2. hohe Reduktionswerte
3. wirkliche alkoholische Gärung
4. Beständigkeit gegen Natronlauge bei hoher Temperatur

— wurden mit Ausnahme des letzten Punktes, der nicht nachgeprüft wurde, alle als nicht bestehend nachgewiesen. War demgemäß schon keine Ursache mehr gegeben, die hydrolisierten Furfuroïde für verschieden von den Pentosen zu halten, so wurde jeder Zweifel durch die Darstellung des Osazones beseitigt, wodurch es ermöglicht wurde, die einwandfreie Diagnose: Arabinose, zu stellen. Die Muttersubstanz dieses Körpers muß daher ein Pentosan enthalten.

Der Name Pentosan ist und soll dabei nur ein Sammelbegriff sein, unter dem vielleicht die allerverschiedensten Dinge zusammengefaßt werden, gerade so, wie in dem Namen Hexosan Stärke und Zellulose inbegriffen sind.

Auf diese, nicht einheitliche Natur hat auch schon Unger (Inaug. Diss. München 1904) hingewiesen, wenn er Seite 35 erwähnt, „daß die Anhydride der Pentosane in den ver-

schiedenen Pflanzen bedeutende Verschiedenheiten aufweisen".

Durch vorstehende Arbeit wurde aber gezeigt, daß auch die Pentosane derselben Pflanze nicht einheitlich sind, daß durch ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren zwei offenbar verschiedene Formen nachzuweisen sind. Welches aber ihr wesentlicher Unterschied ist, wissen wir nicht. Wir können uns vorstellen, daß es zwei gänzlich verschiedene Körper sind, wie etwa Stärke und Zellulose. Ebensogut, wenn nicht besser (vergl. die Theorien de Chalmots und von Cross und Bevan) könnte aber die schwierige Angreifbarkeit der einen Form durch eine chemische Verbindung eines Pentosans etwa mit der Zellulose erklärt werden; die leicht hydrolisierbare Form könnte dann derselbe Pentosankomplex sein, bei dem die Bindung mit dem Zelluloserest schon gelockert oder auch vollkommen getrennt ist.

Leider sind wir über die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden leicht hydrolisierbaren Pentosane noch ganz im Unklaren. Wir wissen nicht, ob sie frei vorkommen, oder etwa stets nur Bestandteile komplexer Verbindungen mit Hexosanen sind. Nur die künstlich isolierten Pentosane sind etwas besser bekannt. Auf diesen Punkt haben schon Cross und Bevan in ihrer letzten Veröffentlichung (J. Am. Ch. Soc. 1900, 22, 630) hingewiesen: „Es muß bemerkt werden, daß wir keinerlei besondere Form der Pentosane haben, die mit der Stärke zu vergleichen wäre und daß die als solche beschriebenen Substanzen Produkte sind, die durch chemische Prozesse im Laboratorium isoliert wurden und die der gut gekennzeichneten Individualität und Eigenschaften der Hexosenanhydride entbehren". Diese Laboratoriumspentosane können ganz gut schon Abbauprodukte der komplizierter (vielleicht in komplexer Form mit Hexosanen) zusammengesetzten natürlichen Pentosane sein, denn, daß es derartige Abbauprodukte gibt, die Zwischenstellungen zwischen Pentosan und Pentose einnehmen, ähnlich wie Dextrine zwischen Stärke und Dextrose, wird durch die zunehmende Reduktionskraft wahrscheinlich gemacht. Bedauerlicherweise fehlen bis jetzt mechanische Methoden zur Pentosanreindarstellung, wie sie bei der Stärke ausführbar sind und ausschließlich in Anwendung kommen müssen, noch gänzlich und dürfte es daher sehr erschwert sein eine vollständige

Klarstellung dieser Verhältnisse herbeizuführen, wie sie als Grundbedingung zu einer rationellen Einteilung und Benennung notwendig ist. Bis dies aber einmal erreicht sein wird, müssen wir uns mit dem Sammelbegriff „Pentosan" begnügen.

Außer Pentosanen liefern aber auch noch Glucoronsäure, Osone, künstliche und — wie Cross und Bevan meinen — auch natürliche Oxydationsprodukte der Hexosen und ihrer Anhydride bei der Destillation Furfurol und ist es daher ihre Ansicht (J. Am. Ch. Soc. 1900, 22, 630) „daß der Ausdruck furfurolgebende Substanz oder kürzer Furfuroïd als allgemeine Bezeichnung vorgezogen, während der Ausdruck Pentosan für seinen exakten Sinn, d. i. als Pentosenanhydrid, vorbehalten werden sollte".

Gegen diesen Vorschlag wäre nun nichts einzuwenden, wenn nicht schon mit Brauns und Lippmann, teilweise bei Cross und Bevan selbst „Furfuroïd" eine spezielle Bezeichnung geworden wäre, die Bezeichnung für dieselbe schwerhydrolisierbare furfurolliefernde Substanz, die jetzt ebenfalls als Pentosan erkannt ist. Denn ein Zweifel darüber kann nicht mehr bestehen, daß Cross und Bevan mit ihren Furfuroïden, oder wie sie früher sagten, Oxyzellulosen, nichts anders in Händen hatten, als in ihrem Verhalten gegen Säuren etwas abweichende Pentosane. Deren ganzes Verhalten bei der Hydrolyse, wie überhaupt ihre Darstellung, zwingen zu dem Schluß, daß es dieselben Körper sind, die die beiden englischen Autoren Furfuroïde nannten und die sich bei genauer Untersuchung als Pentosane erwiesen. Der Name Furfuroïde für diese speziellen Pentosane ist zum mindesten überflüssig, während er als Sammelbegriff für alle furfurolliefernden Substanzen eben wegen der Möglichkeit einer Verwechslung mit jener Spezialgruppe (Furfuroïde im Sinne Brauns') sich nicht mehr gut eignet. Am besten ist es daher, den Ausdruck „Furfuroïde" ganz fallen zu lassen und dafür jenachdem Pentosane zu sagen, oder, wenn es sich um den Sammelbegriff handelt „furfurolliefernde Substanz", sofern man es überhaupt für nötig hält diese heterogenen Körper: Pentosen, Osone, Glucoronsäure sowie oxydierte Hexosen und Hexosane unter einem Sammelnamen zu vereinigen. Denn die in der Natur als solche vorkommenden „furfurolliefernden Substanzen" scheinen nach den Ergebnissen dieser Ar-

beit doch sämtlich der Gruppe der Pentosane anzugehören.

Um die Resultate vorstehender Arbeit nochmals kurz zusammenzufassen, so sind

1. in den von mir untersuchten Spelzen zwei Formen von furfurolliefernder Substanz zu unterscheiden: leicht und schwer hydrolisierbare; eine annähernde Trennung kann durch mehrstündiges Kochen mit 2 % H_2SO_4 erfolgen.
2. Der dabei in Lösung gehende Körper erweist sich in jeder Hinsicht als Arabinose, seine Muttersubstanz muß daher als echter Pentosan bezeichnet werden.

3. Der Rückstand zeigt sich ziemlich widerstandsfähig gegen verdünnte Säuren (nach Cross und Bevan auch gegen Alkalien). Die beste Aufschließungsmethode ist das Kochen mit 1 % H_2SO_4 unter Druck von 3 bis 4 Atm. Unter diesen Umständen werden rund 90 % der gesamten furfurolliefernden Substanz gelöst und vollkommen hydrolisiert.

4. Entsprechend seinem Reduktionsvermögen, Phloroglucinreaktion, Unvergärbarkeit und Osazon erweist sich auch dieser Körper als Arabinose. Dessen Muttersubstanz muß daher ebenfalls ein Pentosan in irgendeiner Form enthalten.

5. Diese letzteren schwer hydrolisierbaren Pentosane sind gemäß Darstellung und einzelnen Eigenschaften unzweifelhaft mit den typischen Furfuroïden aus Biertrebern identisch. Aus diesem Grunde ist es daher auch wahrscheinlich, daß die aus denselben Ursachen wie diese Furfuroïde für etwas anderes als Pentosane gehaltenen, natürlich vorkommenden furfurolliefernden Substanzen (Furfuroïde und Oxyzellulosen) dennoch Pentosankomplexe in sich schließen.*)

6. Was die Methylenätherformel für diese Körper betrifft, so scheinen sie die beiden Autoren schon selbst aufgegeben zu haben, — vielleicht überzeugt durch Tollens, (J. Inst. Brew. 1898, 438) denn in ihrer letzten Veröffentlichung (J. Am. Ch. Soc. 22, 630) erwähnen sie diese mit keinem Worte mehr. Jedenfalls ist ihre Abwesenheit durch vorstehende

*) Welche Körper die Ursache der Furfurolbildung der künstlichen Oxydationsprodukte der Hexosen und Hexosane sind, entzieht sich meiner Kenntnis. Jedenfalls ist z. B. das Oxydationsprodukt der Stärke keineswegs einheitlicher Natur.

direkte und indirekte Untersuchungen mit Sicherheit nachgewiesen.

Eine genaue Erklärung zu geben, warum Cross und Bevan trotz der prinzipiell gleichen Untersuchungsweise zu abweichenden Ergebnissen gelangten, ist mir mangels näherer Kenntnis ihrer Arbeitsmethoden nicht möglich. Was die vermeintliche Gärung betrifft, so muß festgestellt werden, daß auch das Verhalten reiner Xylose und Arabinose bei längerer Gärungsdauer noch nicht vollkommen geklärt ist. (Vergl. Tollens: Ann. d. Ch. 249, 257; Cross und Bevan J. Ch. Soc. 71, 1001; Tollens J. Inst. Brew. 1898, 438 und Schoene J. f. Landw. 49, 21). Das vermeintlich hohe Reduktionsvermögen kann durch das Vorkommen von Methylpentosen einerseits erklärt werden, anderseits auch durch zu langes fortgesetztes Trocknen der Trockensubstanz, wodurch diese nicht unbeträchtlich an Gewicht verliert; darauf bezogene Reduktionswerte müssen deshalb zu hoch erscheinen. Auf diese Weise können auch die teilweise abnorm hohen Furfurolausbeuten (bis 64 % der Trockensubstanz) ihre Erklärung finden. Immerhin ist noch zu beachten, daß Cross und Bevan (l. c.) auch für die reinen Pentosen höhere Reduktionswerte gefunden zu haben glauben, als ihnen nach Weiser (l. c.) tatsächlich zukommt.

Auf jeden Fall enthalten die nach der Cross'schen Methode dargestellten Lösungen der „Furfuroïde", d. i. Pentosen noch eine ganze Reihe anderer Substanzen: Eiweißkörper, freie Säuren und ihre Abkömmlinge, Furfurol und andere Abbauprodukte aller Art.

Wenn man diesen Körpern auch keinen großen Einfluß auf die Reduktionsbestimmung zuschreiben kann, so ist es doch immerhin möglich, daß sie eine Farbenreaktion (Phloroglucin) in mehr oder minder störender Weise beeinflussen können. Daher auch die widersprechenden Angaben über diese Reaktion.